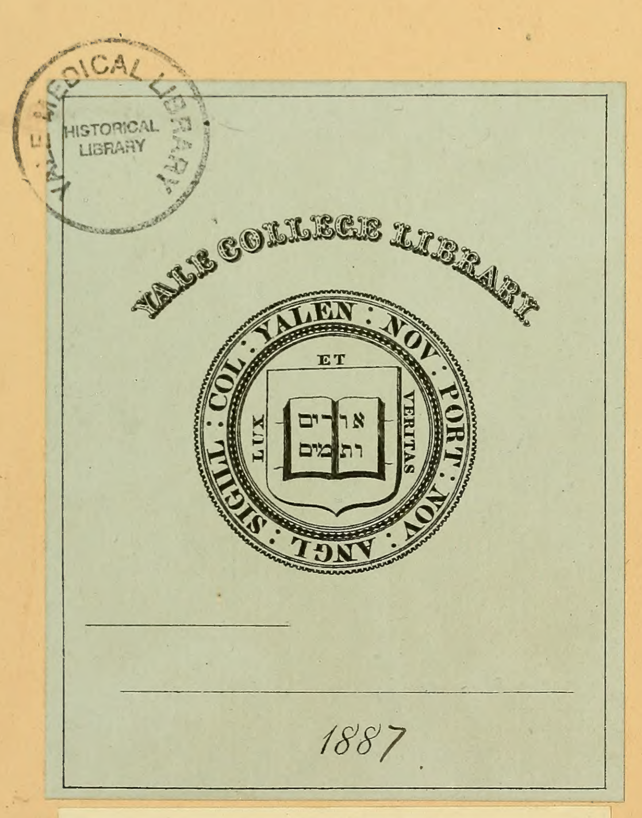
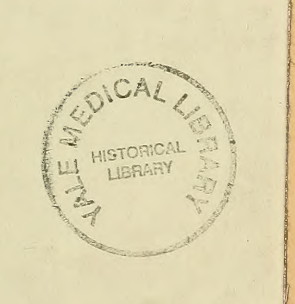
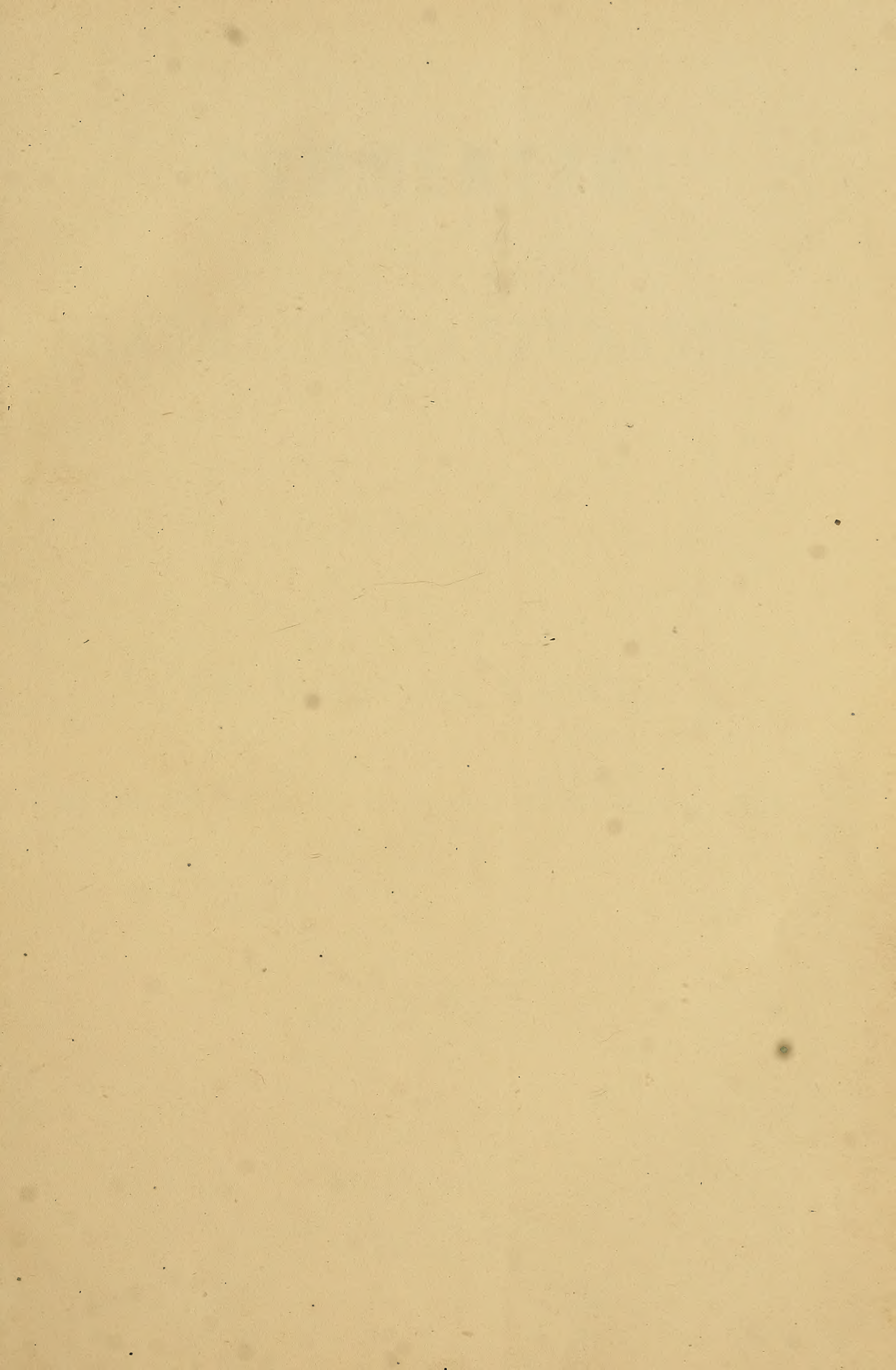



YALE MEDICAL LIBRARY
HISTORICAL LIBRARY
YALE COLLEGE LIBRARY
SIGILL : COL : YALEN : NOV : PORT : NOV : ANGL :
ET
LUX
VERITAS
אורים
ותמים
1887


YALE MEDICAL LIBRARY
HISTORICAL LIBRARY







COMMENTAR

ZUR

PHARMACOPOEA GERMANICA.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. HERMANN HAGER.

MIT ZAHLREICHEN, IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

ERSTER BAND.

BERLIN 1873.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER.
MONBIJOUPLATZ 3.



Herrn

Adolf Duflos,

der Philosophie und Medicin Doctor, Königlichem Preussischen Geheimen Regierungsrathe und Professor, Ritter des rothen Adlerordens 4. Classe, Ehrenmitgliede der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur, des Deutschen Apothekervereins etc. etc.

aus inniger Hochachtung und Verehrung

gewidmet

von dem Verfasser.

Bekanntmachung

betreffend die

PHARMACOPOEA GERMANICA.

Vom 1. Juni 1872.

Auf Grund eines vom Bundesrathe in seiner Sitzung vom 22. Mai dieses Jahres gefassten Beschlusses wird hierdurch bekannt gemacht, dass das Arzneibuch, welches unter dem Titel „*Pharmacopoea Germanica*“ von einer durch den Bundesrath eingesetzten Commission festgestellt und in dem Verlage der Königlich Preussischen Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei (R. v. Decker) zu Berlin erschienen ist, mit dem 1. November dieses Jahres an die Stelle der in den einzelnen Bundesstaaten geltenden Pharmakopöen tritt.

Berlin, den 1. Juni 1872.

Der Reichskanzler.

In Vertretung:

gez. Delbrück.



Vorwort der Pharmacopoea Germanica.

Da schon längst das Bedürfniss einer Pharmakopöe, welche in ganz Deutschland Geltung habe, fühlbar war, so haben auf Anregung Vieler die Apotheker-Vereine, von denen der eine im nördlichen, der andere im südlichen Deutschland wirkt, eine Landespharmakopöe veranstaltet, welche im Jahre 1867 unter dem Titel „Pharmacopoea Germaniae“ in verbesserter Ausgabe erschien und den hohen Ministerien der Deutschen Staaten übergeben wurde, um dieselbe zu prüfen und, wenn es zweckmässig erscheinen sollte, zur öffentlichen Geltung zu bringen.

Als hierauf aber nach Gründung des Norddeutschen Bundes die Behörden Mecklenburg-Schwerins in Betreff der Herstellung einer gemeinschaftlichen Pharmakopöe bei dem Bundesrathe Anträge gestellt hatten, wurde nach geschehener Berathung am 19. Dezember 1868 festgesetzt, dass Aerzte und Apotheker gewählt werden sollten, welche sich mit der Abfassung einer Pharmakopöe zu beschäftigen hätten. Als dieselben am 28. Mai 1869 zusammengetreten waren, glaubten sie sowohl der Pharmacopoea Borussica als auch der Pharmacopoea Germaniae Rechnung tragen zu müssen; ausserdem beschlossen sie in Betreff der etwa in die Pharmacopöe aufzunehmenden Arzneimittel im ganzen Gebiete des Norddeutschen Bundes die Ansichten aller derjenigen Aerzte und Apotheker einzuholen, welche irgend Geltung und Ansehen geniessen. Das Unternehmen wurde wegen der kriegerischen Bewegungen unterbrochen, nach Herstellung des Deutschen Reiches aber wiederum vorgenommen.

Nach einer am 29. April 1871 erlassenen Verfügung des Bundesrathes wurden daher aufs Neue Männer zur Abfassung einer Pharmakopöe gewählt; zu diesen traten ausserdem aus Süddeutschland Männer hinzu, welchen derselbe Auftrag geworden war. So nun begannen dieselben ihre Arbeit im Monat September 1871, zogen aus allen Theilen Deutschlands bewährte Fachmänner hinzu, welche im Rufe der grössten Sachkenntniss standen, und brachten ihren Auftrag im Monat Dezember desselben Jahres zu Ende.

Es ist daher ersichtlich, dass diese durchgesehene Pharmakopöe im eigentlichen Sinne des Wortes nicht eine neue ist; es wurde dies ja auch keineswegs beabsichtigt. Es handelte sich hauptsächlich darum, die Vorschriften der Landespharmakopöen auf gewissermaassen kritischem Wege zu sammeln und die Pharmacopoea Borussica wie auch die Pharmacopoea Germaniae neu zu gestalten, unter Berücksichtigung derjenigen Pharmakopöen, welche in Süddeutschland in Geltung waren. Ausserdem aber ist sie durch die Beschreibung vieler Arzneimittel und Präparate, welche die Arzneikunst als vortreffliche Heilmittel in neuerer Zeit erkannt hat, erweitert worden. Die lateinische Sprache endlich glaubte man theils deshalb beibehalten zu müssen, weil sie überall verstanden wird, theils deshalb, weil die Aerzte ihre Verordnungen lateinisch abzufassen pflegen.

Da auch darüber eine Entscheidung getroffen werden musste, welche Heilmittel überhaupt in die Pharmakopöe aufzunehmen seien, so hat man auf alle aus den verschiedenen Theilen Deutschlands her gestellten Erinnerungen und Wünsche so viel als möglich Rücksicht genommen.

Was in unserer Pharmakopöe enthalten ist, wird wenigstens in heutiger Zeit den Apothekern Deutschlands alles nur irgend Nothwendige darbieten. Da es aber der Arzneimittel in so grosser Menge und Verschiedenheit giebt, so war es unthunlich, die Apotheker zur Haltung aller einfachen Heilmittel und Präparate, welche in der Pharmakopöe aufgeführt sind, zu zwingen. Es liess sich daher nicht bestimmt angeben, welche und was für Mittel von den Apothekern gehalten werden müssen; es werden vielmehr die einzelnen Staaten nach den verschiedenen Bedürfnissen der einzelnen Gegenden hierüber die Entscheidung zu treffen haben.

Was die Gestalt und Anordnung dieser Pharmakopöe betrifft, so haben die Verfasser, früheren Werken dieser Art folgend, die alphabetische Ordnung beibehalten, meist auch die üblichen Namen derjenigen Heilmittel, welche aus Pflanzen bereitet werden. Was dagegen die einfachen Arzneimittel wie die chemischen Präparate betrifft, schien es angemessen, vorzüglich die Namen anzuwenden, welche schon längst sowohl bei Aerzten und Apothekern, als auch in Werken, welche die Heilkunst und die Arzneistoffe behandeln, im Gebrauch sind.

Die Ueberschriften der einzelnen Kapitel des Werkes nun bieten ausser der Deutschen Benennung jedes Heilmittels auch diejenigen Synonyme dar, welche von einiger Wichtigkeit zu sein schienen.

Wo von den einfachen Heilmitteln gehandelt wird, welche von Pflanzen oder Thieren entnommen werden, ist zwar nur sehr kurz, aber möglichst genau angegeben, sowohl was ihre Eigenschaften betrifft, als auch zu welcher Jahreszeit die den Apothekern nöthigen einheimischen Pflanzen eingesammelt werden müssen. Insofern die meisten chemischen Präparate besser und kunstgerechter in den chemischen Fabriken hergestellt werden, und es den Apothekern frei steht, sie sich entweder von dort zu beschaffen oder von Kaufleuten zu beziehen, so sind in unserer Pharmakopöe nur über die Bereitungsart gewisser chemischer Präparate Vorschriften gegeben, nämlich zu denjenigen, deren chemische Zusammensetzung bei verschiedener Bereitungsart auch eine verschiedene ist.

Da aber die Apotheker für die Güte und Reinheit aller Heilmittel, welche sie aufbewahren, auf eigene Gefahr einstehen müssen, so sind diejenigen Methoden kurz angegeben, mittelst welcher die einzelnen Chemikalien zu prüfen sind, um Reinheit und Identität derselben vollständig darzulegen.

Zu diesem Zwecke ist der Pharmakopöe ein Verzeichniss der Reagentien beigegeben und gleichzeitig bemerkt, von welcher Concentration die einzelnen Reagentien sein müssen, damit sich die Untersuchungen gehörig ausführen lassen.

Am Ende des Werkes findet man endlich noch folgende Tabellen:

I. Tabelle A., welche von den Heilmitteln, die von ziemlich starker Heilkraft und Wirkung sind, die grössesten Gaben aufführt, sowohl die grösseste Einzelgabe, als auch diejenige Gabe angiebt, welche überhaupt innerhalb 24 Stunden zur Anwendung kommen darf.

II. Von den Tabellen B. und C. werden die Heilmittel aufgezählt, welche den übrigen gegenüber vorsichtig aufzubewahren und abzusondern sind, nämlich diejenigen, welche man gewöhnlich Gifte nennt, sowie solche welchen eine grössere Heilkraft und Wirkung eigen sind.

III. Die folgende Tabelle giebt die specifischen Gewichte der flüssigen Heil-,

mittel an, man hat aber die Temperatur, bei welcher jene Gewichte zu bestimmen sind, auf 15° des Thermometers von Celsius festgesetzt, denn zu jeder Jahreszeit lassen sich alle diese Flüssigkeiten behufs der Untersuchung sehr leicht auf jenen Wärmegrad bringen.

IV. Es werden die specifischen Gewichte des Weingeistes angegeben und ist zugleich vermerkt, wie viel Grade bei der Untersuchung ein geaichtes Aräometer anzeigen muss.

Die im Anfange des Werkes gedruckte Tabelle weist die sogenannten Atomgewichte derjenigen Elemente auf, welche sich in der Pharmakopöe selbst durch chemische Formeln verzeichnet vorfinden.

Von den Gewichten nun, welche in den Apotheken benutzt werden müssen, eine besondere Tabelle beizugeben, erachtete man für überflüssig, da jene Gewichte bereits im ganzen Deutschen Reiche gesetzlich eingeführt sind.

Es sind endlich, damit die einzelnen Gegenstände, welche in diesem Werke behandelt sind, leicht aufgefunden werden können, zwei ganz genaue Register beigegeben, von denen das eine die Deutschen, das andere die Lateinischen Namen der Heilmittel angiebt.

Berlin im Monat Mai 1872.

Erklärung der chemischen stöchiometrischen Zeichen, welche im Texte der Pharmakopöe angewendet sind, der Atomgewichte und Aequivalentgewichte.

		Zeichen.	Atom-gewicht.	Aequivalent-gewicht.
Aluminium	*Aluminium*	Al	27,4	13,7
Silber	*Argentum*	Ag	108,0	108,0
Arsenik	*Arsenium*	As	75,0	75,0
Gold	*Aurum*	Au	197,0	197,0
Baryum	*Baryum*	Ba	137,0	68,5
Wismuth	*Bismuthum*	Bi	210,0	210,0
Brom	*Bromum*	Br	80,0	80,0
Calcium	*Calcium*	Ca	40,0	20,0
Kohlenstoff	*Carboneum*	C	12,0	6,0
Chlor	*Chlorum*	Cl	35,5	35,5
Chrom	*Chromium*	Cr	52,0	26,0
Kupfer	*Cuprum*	Cu	63,5	31,75
Eisen	*Ferrum*	Fe	56,0	28,0
Quecksilber	*Hydrargyrum* . . .	Hg	200,0	100,0
Wasserstoff	*Hydrogenium* . . .	H	1,0	1,0
Jod	*Jodum*	I	127,0	127,0
Kalium	*Kalium*	K	39,0	39,0
Lithium	*Lithium*	Li	7,0	7,0
Magnesium	*Magnesium*	Mg	24,0	12,0
Mangan	*Mangănum*	Mn	55,0	27,5
Natrium	*Natrium*	Na	23,0	23,0
Stickstoff	*Nitrogenium* . . .	N	14,0	14,0
Sauerstoff	*Oxygenium*	O	16,0	8,0
Phosphor	*Phosphorus* . . .	P	31,0	31,0
Blei	*Plumbum*	Pb	207,0	103,5
Zinn	*Stannum*	Sn	118,0	59,0
Antimon	*Antimonium* . . .	Sb	122,0	122,0
Schwefel	*Sulfur*	S	32,0	16,0
Zink	*Zincum*	Zn	65,0	32,5

Im Commentar sind die vorstehenden Aequivalentgewichte, welche der Vollständigkeit halber den von der Pharmakopöe angeführten Atomgewichten beigesetzt sind, in den Gebrauch gezogen, nur wurden für

Chrom	das Aequivalentgew.		26,3
Kupfer	—	—	31,7
Mangan	—	—	27,6
Zink	—	—	32,6

als die gebräuchlicheren angenommen.

In einigen Exemplaren des **ersten** Bandes sind folgende Druckfehler stehen geblieben:

Seite 4, zweites Alinea, Zeile 7 lies: Gerstenluftmalz statt Gersenluftmalz.
„ 11, Zeile 10 von oben lies: Wachholderöl statt Wacholderöl.
„ 14, Zeile 10 von unten streiche das Komma vor dem Worte Brandöle.
„ 16, Zeile 13 von unten lies: 4 Proc. statt 9 Proc.
„ 22, Zeile 6 von unten lies: Natronacetats statt Natronhydrats.
„ 23, Zeile 27 von unten lies: erhitzte statt erhitzten.
„ 26, in der Mitte der Seite setze Cr^2O^3 statt C^2O^3.
„ 26, Zeile 11 von unten liess: dieses statt seines.
„ 27, in der 4. Columne der Tabelle setze: 0,9997 statt 1,9997.
„ 28, in der 8. Columne der Tabelle setze: 1,0307 statt 1,0357.
„ 30, Zeile 7 von oben setze hinter „sind" hinzu: gesetzt ist.
„ 33, Zeile 16 von unten lies: es statt er.
„ 36, Zeile 23 von oben lies: den statt dem.
„ 37, Zeile 3 von oben lies: der statt das.
„ 39, Zeile 17 von oben streiche: dem.
„ 39, in der Mitte der Seite lies: hastīlis statt hastĭlis.
„ 39, unterste Zeile lies: unerlässlich statt unerlässig.
„ 50, in der Mitte der Seite lies: wegen eines statt wegen seines.
„ 51, Zeile 5 von unten streiche: frei.
„ 59. in dem vorletzten Schema von unten setze: KO, $2CrO^3$ statt KO, 2CrO.
„ 66, unterste Zeile lies: welchen statt welchem.
„ 71, Zeile 17 von oben liess: den statt dem.
„ 93, in dem ersten Schema lies: zerfallen statt zerfällt.
„ 94 und 226 lies: Lullus statt Lullius.
„ 97, Zeile 14 von unten setze: Aeq. nach 0,75.
„ 99, Zeile 5 von unten lies: eingeschüttet statt eingeschüttelt.
„ 101, Zeile 4 von oben lies: derselben statt desselben.
„ 101, in der Mitte lies: Regeldetri statt Regeldetrie.
„ 113, Zeile 20 von oben setze: Proc. hinter 25—26.
„ 116, Zeile 18 von oben lies: Phosphorwasserstoffgas statt Phosphorwasserstoff.
„ 123, Zeile 6 von unten füge zu:

Diese bis auf ein Fünftel ihres Gewichts eingedampfte Phosphorsäure entspricht in ihrer procentischen Zusammensetzung der krystallisirten Säure (PO^5,3 HO).

„ 128, Zeile 3 von unten lies: Schwefel statt Schwefelsäure.
„ 136, Zeile 22 von oben lies: dem statt den.
„ 136, Zeile 9 von unten lies: Platinschnitzeln statt Platinschnitzel.
„ 146, Zeile 7 von oben lies: *Nordhouse* statt *Nordhousen*.
„ 150, Zeile 7 von unten lies: Bablah statt Bahlah.
„ 164, Zeile 6 von unten lies: *artificiale* statt *arteficiale*.
„ 177, Zeile 17 von unten setze: unterhalb der Fettmasse statt am Boden der Flüssigkeit.
„ 193, Zeile 15 von unten lies Widerlegung statt Wiederlegung.
„ 195, Zeile 4 von oben lies: *ether* statt *äther*.

Seite 200, Zeile 6 und 7 von oben lies: ROXBOURGH.
„ 213, Zeile 24 von unten lies: Schwemsal statt Schwemmsal.
„ 216, Zeile 5 von unten schiebe nach macht ein damit ein.
„ 217, Zeile 13 von oben setze: 300° statt 200°.
„ 219 setze: Alumina hydrata statt Alumīna hydrata.
„ 224 setze: Libyer statt Lybier.
„ 226, Zeile 2 von oben lies: Katarrhen statt Katharrhen.
„ 231, im untersten Absatz setze: Libyen statt Lybien.
„ 237, Zeile 7 von unten setze: 0,6 statt 06.
„ 347, Zeile 10 von oben lies: *peruifĕrum* statt *peruifērum*.
„ 349, Zeile 21 von oben setze: man vor besser.
„ 350, Zeile 2 von oben lies: Balsămum statt Balsāmum.
„ 360, lies: BASILIUS statt BASILINUS.
„ 368, Zeile 16 von oben setze: 76,72 statt 85,4.
„ 368, Zeile 16 von oben setze: 73,2 statt 83,2.
„ 404, lies: Cantharīdes.
„ 413, Zeile 8 von unten streiche den Punkt nach Alcŏhol.
„ 416, lies in der Ueberschrift des Schemas Kaliumsulfocarbonat statt Kulium-sulfocarbonat.
„ 469, Zeile 3 von unten lies: Glycyrrhizin statt Glycyrchizin.
„ 482, Zeile 26 von unten setze:
2) Die Lösuug in verdünntem Weingeist soll nicht sauer reagiren und Lackmustinctur nicht röthen. — statt: Diese wässrige Lösung soll nicht sauer reagiren.
„ 640, Zeile 21 von oben setze: 15 statt 5.

Acetum.

Essig. Acētum crudum. Acētum Vini. *Vinaigre. Vinegar.*

Eine klare, farblose oder etwas gelbliche Flüssigkeit, von rein saurem Geruch und Geschmack. Sie enthalte so viel Säure, dass zwanzig (20) Theile hinreichen, einen Theil wasserfreien kohlensauren Natrons zu sättigen.

Man sehe sich vor, dass der Essig weder freie Schwefelsäure noch andere Säuren enthalte.

Geschichtliches.

Die Bereitung des Essigs aus zuckerhaltigen Fruchtsäften durch saure Gährung scheint schon zu MOSES Zeiten bekannt gewesen zu sein. GEBER im 8. Jahrhundert destillirte den Essig, um ihn zu reinigen. BASILIUS VALENTINUS im 15. Jahrhundert verstand es schon, einen starken Essig durch Erhitzen des Grünspans in Glasretorten darzustellen, und wusste auch, dass bei der Destillation des Essigs zuerst ein schwächerer übergeht. Die alten Alchymisten stellten eine saure Flüssigkeit durch trockne Destillation organischer Substanzen dar und nannten den Essig aus der Holzdestillation brenzliche Holzsäure, den Essig aus der Destillation von Manna, Gummi, Zucker etc. brenzliche Schleimsäure. Die Fabrikation des Essigs aus verdünntem Weingeist, die sogenannte Schnellessigfabrikation, wurde vor 50 Jahren zuerst von SCHÜTZENBACH versucht.

Darstellung.

Die Darstellung des Essigs geschieht nach drei unter sich gänzlich abweichenden Methoden:

1. Durch Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, wobei letztere zwei Gährungsstadien durchlaufen. Im ersten Stadium wird der Zucker in Weingeist, im zweiten der Weingeist in Essigsäure übergeführt, indem an der Oberfläche der Flüssigkeit die Bildung des Essigpilzes *(Mycoderma Aceti)* stattfindet, welcher Pilz der atmosphärischen Luft Sauerstoff entzieht und auf den Weingeist überträgt. Vergleiche auch unter *Acidum aceticum* die Theorie der Essigsäurebildung. Weinessig, Obstessig, Malzessig, Bieressig, Rübenessig sind Producte dieser Gährung.

2. Durch Umwandlung des mit Wasser verdünnten Weingeistes in Essig unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und wahrscheinlich ebenfalls unter Mitwirkung des Essigpilzes. Branntweinessig oder Schnellessig ist das Product dieses Vorganges.

3. Durch Erhitzen und Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefässen oder, was dasselbe ist, durch trockne Destillation des Holzes. Holzessig.

Weinessigbereitung.

Grosse Fässer von 300—500 Liter Rauminhalt, Mutterfässer oder Mütter genannt, werden in einem 24—30°C. warm gehaltenen Raume (Gährraum) zu mehreren Reihen neben einander gelegt, jedes Fass mit 100 Liter heissem fertigen Essig und 10 Liter Essiggut, hier in Wein bestehend, beschickt. Alle 8 Tage, während welcher Zeit das Essiggut in Essig verwandelt ist, wird der Zusatz des Essiggutes wiederholt, bis das Mutterfass zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes aufgefüllt ist. Ungefähr 14 Tage nach dem letzten Essiggutzusatze ist die Essigbildung beendigt und man zieht die Hälfte des Essigs ab, um zu der im Fasse verbleibenden anderen Hälfte des Essigs von Woche zu Woche wiederum circa je 10 Liter Essiggut hinzuzusetzen. Diese Essigbereitung wird bei Verwendung des Weines als Essiggut in einem Fasse circa 6 Jahre fortgesetzt, wo dann die Fässer durch das Absetzen von Ferment, Weinstein und Essigmutter mit einem Uebermaass todten Schlammes angefüllt sind, so dass eine Entleerung derselben nöthig wird.

Diese Methode der Weinessigbereitung (Methode von Orleans genannt) ist von Pasteur entsprechend neueren Forschungen und Beobachtungen bedeutend modificirt worden. Pasteur giebt in die circa 125 Liter fassende Fässer ein Gemisch aus 2 Theilen Weingeist, 1 Theil Essig und 97 Theilen Wasser, unter Zusatz einer Spur Kalkphosphats oder Natronphosphats, und bringt auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Portion Essigpilz, welche mit einem hölzernen Spatel einem anderen Mutterfasse entnommen ist. Dieses durch Millionen Individuen repräsentirte Pflänzchen vermehrt sich bei günstiger Temperatur sehr schnell und bedeckt vor Ablauf eines Tages die ganze Oberfläche des Essiggutes. Nach 24—48 Stunden geschieht nun ein frischer Zusatz von Essiggut, wie Wein, weingeisthaltigem Wasser, durch die weinige Gährung weingeisthaltig gewordenem Malzaufguss etc. Ist ein Mutterfass bis zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes angefüllt, so zieht man den Essig ab und sammelt den Essigpilz, um diesen alsbald wiederum in das auf's Neue mit dem weingeistigen Essiggute beschickte Mutterfass einzutragen. Wichtig ist für den Fortgang der Essiggährung, dass dem Essigpilze in dem Essiggute stets Weingeist zu Gebote steht, denn im andern Falle überträgt er den Sauerstoff auf die bereits gebildete Essigsäure und verwandelt dieselbe in Wasser und Kohlensäure. Es darf ferner der gesammelte Essigpilz nicht lange seiner Thätigkeit auf Weingeist entzogen werden, wenn seine oxydirende Kraft erhalten bleiben soll Endlich ist eine zu starke Entwickelung des Essigpilzes zu vermeiden, da im andern Falle die Thätigkeit desselben eine bedeutend vermehrte und eine theilweise Zerstörung der bereits gebildeten Essigsäure die Folge ist.

Bei dieser Methode der Essigerzeugung sind zu einem ungestörten Fortgange derselben folgende Bedingungen zu erfüllen: 1) Das Essiggut muss bis zu 3% Weingeist enthalten. Ein grösserer Weingeistgehalt verlangsamt die Essigbildung. 2) Eine Temperatur nicht unter 15°C. und nicht über 35°C. Bei einer Temperatur unter 7°C. hört die Essigbildung auf, unter 15°C. ist sie gering und langsam, über 35°C. dagegen sehr schnell und heftig, so dass gleichzeitig theils eine Zersetzung der Essigsäure durch vermehrte Vitalität des Essigpilzchens, theils eine Verdampfung des Weingeistes stattfindet. 3) Ungestörter Luftzutritt. Die die Oberfläche des Essiggutes bedeckende Schicht der Essigpilzchen entzieht der Luft Sauerstoff und die stickstoffreichere, also leichtere Luft steigt in die Höhe, um der sauerstoffreicheren und daher schwereren Luft Platz zu machen. Die Essigpilzchen geben den Sauerstoff an den Weingeist ab und verwandeln diesen in die specifisch schwerere Essigsäure, welche nach dem Boden des Muttergefässes zu niedersinkt, um einer anderen weingeistigen und specifisch leichteren Schicht Platz zu machen.

Theorie der Essigbildung.

Werden zuckerhaltige Pflanzensäfte oder Pflanzenauszüge, welche der weingeistigen Gährung unterlagen, also weingeisthaltig geworden sind, oder klare weingeisthaltige wässrige Flüssigkeiten der Luft ausgesetzt, so bemerkt man in ihnen eine allmählich sich mehrende Trübung, sie werden sauer und ihre Oberfläche bedeckt sich mit einem weisslichen Häutchen, dem Essigkahm, bestehend aus dicht an einander gelagerten Essigpilzchen *(Mycoderma Aceti)*, deren Vegetation von der Aufnahme des Sauerstoffes aus der Luft abhängt und welche diesen Sauerstoff wiederum an den Weingeist abtreten, denselben oxydiren und in Essigsäure verwandeln. Ist aller Weingeist auf diese Weise in Essigsäure verwandelt, so erstreckt sich die Thätigkeit der Essigpilzchen auf die Essigsäure selbst und setzt dieselbe in Kohlensäure und Wasser um. Die Essigpilzchen haben eine beschränkte Lebensdauer. Zur völligen Reife gelangt sinkt der Essigkahm unter und lässt an seiner Stelle die Keime einer neuen Vegetation, die bei günstiger Temperatur ungemein schnell zunimmt und in einigen Stunden wiederum die ganze Oberfläche der Flüssigkeit als Kahm bedeckt. Der auf dem Boden des Gefässes sich ansammelnde Essigkahm stellt die sogenannte Essigmutter dar, welche man schon früher als ein kräftiges Ferment der sogenannten Essiggährung betrachtete. Diese Ansicht hat insofern ihre Begründung, als diese Essigmutter Essig in Aufsaugung enthält und sie auch nicht ganz frei sein wird von Keimen oder lebenden Individuen jenes Essigpilzes, welche unter

den zu ihrer Vegetation günstigen Bedingungen sich schnell mehren und die Essigbildung unterhalten. Derselbe Umstand bedingt auch die Eigenschaft des fertigen Essigs, wiederum als Essigferment zu dienen.

Vorstehend sind die Beobachtungen und Forschungen PASTEUR's angegeben. Dieser französische Chemiker fand auch, dass der Kahm des Weines (*Mycoderma Vini*) auf verdünnte weingeistige Flüssigkeit übertragen, keine Essigsäure bildete, sondern den Weingeist in Kohlensäure und Wasser umsetzte, dieselbe Umsetzung auch auf verdünnte Essigsäure überträgt.

Die Keime zur Bildung des Essigpilzes glaubt PASTEUR in der Luft schwimmend annehmen zu müssen. Diese Keime gelangen zur Ausbildung, sobald sie in das zu ihrer Vegetation günstige Medium, wie stark verdünnter Weingeist, Wein, Malzaufguss, besonders aber Essig, auf mit Essig getränkte Buchenholzspäne oder Weintraubenkämme gelangen, und um so schneller, wenn diese Medien gleichzeitig Phosphate, Ammon, stickstoffhaltige Substanzen als Nährstoffe darbieten. Fertiger Essig wirkt vorzugsweise als Essigbildner, weil in ihm die Vegetation des Essigpilzes am meisten begünstigt ist.

Neben den Essigpilzen entwickelt sich auch ein thierisches Leben, denn es entstehen unzählige Essigälchen. Der Essigaal, Essigälchen (*Anguillŭla Acēti*, *Vibrĭo Acēti*), ein circa 2 Millimeter langer Ringelwurm aus der Familie der Fadenwürmer (*Nematoïdēa*) bedarf des Sauerstoffs zum Athmen, welchen aber der die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckende Kahm selbst verbraucht. Die Essigälchen gehen deshalb dem Sauerstoffe nach, welcher in ungenügender Menge gleichsam endosmotisch durch die Poren der hölzernen Fassdauben eindringt. Sie lagern sich daher an der Holzwandung des Mutterfasses und bilden daselbst, theils abgestorben, theils lebend bis zu mehreren Millim. dicke weisse Schichten. Nach PASTEUR suchen diese Thierchen die Kahmdecke zu durchbrechen und die Pilzindividuen abwärts zu ziehen. Wenn in diesem Kampfe das Essigälchen siegt, so tritt ein Stillstand der Essigbildung ein und man nennt den Inhalt des Mutterfasses träge.

Der Process der Essigbildung ist von dem der Essigsäurebildung aus Weingeist (Aethyloxydhydrat) nicht verschieden, nur ersetzt der Essigpilz hier den Platinmohr als Uebermittler des Luftsauerstoffes an den Weingeist, welcher in erster Linie, unter Abscheidung von Wasser in Aldehyd (Acetaldehyd, Acetyloxydhydrat) verwandelt, durch weiteren Sauerstoffzufluss zu Essigsäure oxydirt wird. Das Schema der ersten Phase des Oxydationsprocesses ist:

$$\overbrace{C^4 H^5 O + HO}^{\text{Aethyloxydhydrat.}} \text{ u. } \overbrace{2\,O}^{\text{Sauerstoff.}} \text{ geben } \overbrace{2\,HO}^{\text{Wasser.}} \text{ u. } \overbrace{C^4 H^3 O + HO}^{\text{Acetyloxydhydrat.}}$$
$$\underbrace{C^4 H^6 O^2}_{\text{Weingeist.}} \text{ u. } \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}} \text{ geben } \underbrace{2\,HO}_{\text{Wasser.}} \text{ u. } \underbrace{C^4 H^4 O^2}_{\text{Aldehyd.}}$$

Das Schema der zweiten und letzten Phase des Oxydationsprocesses ist:

$$\overbrace{C^4 H^3 O + HO}^{\text{Acetyloxydhydrat.}} \text{ u. } \overbrace{2\,O}^{\text{Sauerstoff.}} \text{ geben } \overbrace{C^4 H^3 O^3 + HO}^{\text{Essigsäurehydrat.}}$$
$$\underbrace{C^4 H^4 O^2}_{\text{Aldehyd.}} \text{ u. } \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}} \text{ geben } \underbrace{C^4 H^4 O^4}_{\text{Essigsäure.}}$$

Nach der Ansicht der modernen Chemie lautet das Schema des Essigsäurebildungsprocesses in erster Phase:

$$\underset{\text{Aethylalkohol.}}{2\,C_2 H_6 O} \text{ und } \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2} \text{ geben } \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2 O} \text{ und } \underset{\text{Acetaldehyd.}}{2\,C_2 H_4 O}$$

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\OH\end{matrix}\right.\right) \text{ und } \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} \text{ geben } 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) \text{ und } 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O''\\H\end{matrix}\right.\right)$$

in zweiter Phase:

$$2\,C_2H_4O \text{ und } O_2 \text{ geben } 2\,C_2H_4O_2$$

Acetaldehyd. Sauerstoff. Essigsäure.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O''\\H\end{matrix}\right.\right) \text{ und } \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} \text{ geben } 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O''\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Malzessig-bereitung.

Die Bereitung des Malzessigs ist wenig von der Weinessigbereitung verschieden, nur das periodische Nachfüllen von Essiggut findet nicht statt, sondern die Mutterfässer oder Säurefässer werden alsbald mit der ganzen Menge Essiggut beschickt und mehrere Wochen hindurch dem Processe der Essigbildung überlassen. Das Essiggut ist hier die Würze, welche 2 — 3 Tage der weinigen Gährung ausgesetzt und in Malzwein verwandelt ist. Die Würze bereitet man durch Einteigen von circa 100 Theilen Gerstenluftmalz, 5 Theilen Weizenluftmalz, 400 Theilen Wasser von 50° und darauffolgendes Durchmischen mit 750 Theilen siedendem Wasser. Die klar abgezogene Würze wird mit 20 Theilen Bierhefe versetzt und einige Tage bei 20—25° der weinigen Gährung überlassen, worauf sie als Essiggut zur Verwendung kommt.

Klärung trüben Essigs.

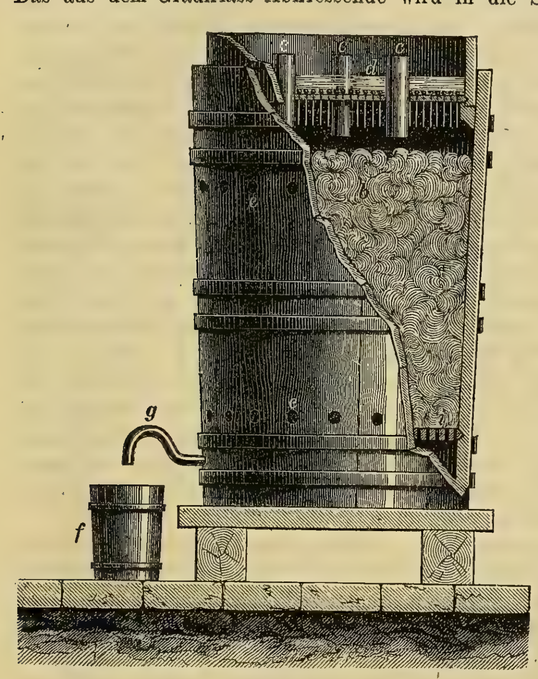
Die Klärung trüben Essigs bewirkt man in der Weise, dass man denselben in Fässer mit einem inneren Siebboden, beschickt mit Buchenholzspänen, einfüllt. Unter dem Einflusse der Flächenanziehung lagern sich die trübenden Theile auf den Holzspänen ab. Den klaren Essig zieht man durch ein Zapfloch am Boden des Fasses ab. Die Klärung befördern Weinkämme und Rappen noch schneller und vollständiger als Buchenspäne.

Schnellessig-fabrikation.

Boerhave (1730) lehrte bereits ein Verfahren der schnelleren Essigdarstellung, das heute noch nicht ganz verlassen ist und hier und da Anwendung findet. Der Apparat besteht aus zwei 3 Meter hohen und 1,3 Meter weiten Bottigen auf 0,5 Meter hohen Unterlagen. 0,3 Meter über dem Boden liegt in jedem Bottige ein durchlöcherter Boden, über welchem Weintraubenkämme und Rappen bis zum Rande des Bottigs aufgeschüttet sind. Der eine Bottig wird ganz, der andere nur halb mit Wein gefüllt, und nach 24 Stunden zieht man aus dem vollen Bottig so viel des Flüssigen ab, als zum Vollmachen des halbvollen Bottigs nöthig ist. Nach weiteren 24 Stunden zieht man aus letzterem Bottig wiederum die Hälfte ab und füllt sie in den ersteren zurück. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Wein in Essig verwandelt ist, was in 2 bis 3 Wochen geschehen sein kann. Bei einer Temperatur von circa 25°C. und zwölfstündigem Umfüllen ist die Essigbildung in der halben Zeit vollendet. Die Traubenkämme haben hier dieselbe Wirkung wie die Buchenholzspäne der neueren Schnellessigfabrikation, welche im Jahre 1823 von Schützenbach zu Edingen im Breisgau als ein Fabrikgeheimniss für 1500 Thaler verkauft wurde.

Das Prinzip der Schnellessigfabrikation ist, das Essiggut bei einer die Essigbildung befördernden Temperatur inniger und öfter mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, es beruht also auf einer Oxydation des Weingeistes in kürzester Zeit. Der Apparat besteht in mehreren eichenen, etwas konischen Bottigen von 2,5—3 Meter Höhe und circa 1,2 Meter Weite, Gradirfässer oder Essigbildner genannt. Ungefähr 30 Centim. über dem Boden ist in jedem Bottige ein zweiter siebartig durchlöcherter Boden angebracht, welcher mit ausgekochten und mit Essig getränkten buchenen Hobelspänen, welche als Träger oder Boden des Essigpilzes dienen, überschichtet ist. Etwa 17,5 Centim. vom oberen Bottigrande liegt innerhalb ein hölzerner Ring, welcher als Stützpunkt einer Siebbütte (*d*), eines hölzernen Gefässes mit siebartig durchlöchertem Boden, dient. In den kleinen Sieb- und Tröpfellöchern hängen Stücke baumwollener Fäden, welche oberhalb, damit sie nicht durch die Löcher fallen, zu einem Knoten verdickt sind. In die Siebbütten wird das bis auf 35°C. erwärmte Essiggut, z. B. ein Gemisch aus 1 Thl. 60proc. Weingeist, 5 Thl. Wasser und 2 Thl. Essig, oder ein Gemisch aus Weingeist, Wasser und Essig mit gegohrener Malzwürze gegossen; er tröpfelt nun an den Fäden langsam auf die Hobelspäne nieder, auf den selben sich ausbreitend. Damit ungehindert atmosphärische Luft zu den Hobelspänen hinzutreten und die entsauerstoffte Luft austreten kann, sind in der Nähe des unteren Siebbodens und unter dem oberen Holzringe zwei Reihen schräg in der Richtung von oben nach unten, 1,5 Centim. weite Löcher (*e*) in die Bottigwandung gebohrt,

und in den Boden der Siebbütte drei weite offene Glasrohre (c) eingesetzt, durch welche letztere die Luft hauptsächlich aus dem Bottig austritt. Als Zapfrohr dient ein gläsernes Heberrohr (g), welches bis zur untersten Löcherreihe aufsteigt und die Flüssigkeit nur in soweit abfliessen lässt, dass der Theil des Bottigs unter dem unteren Siebboden (i) stets mit Füssigkeit gefüllt bleibt, um dadurch ein zu schnelles Abkühlen des Gradirfasses zu verhindern. Der Oxydationsprocess findet auf der Oberfläche der Hobelspäne statt, wodurch die Temperatur im Innern des Bottigs auf 30 bis 40° erhalten bleibt, wenn die Temperatur der Essigstube um 25° C. stehend ist. Anfangs ist der Oxydationsprocess ein verlangsamter, sobald sich aber die Hobelspäne mit Essigmutter überzogen haben, steigert er sich unter Entwickelung einer höheren Wärme. Das aus dem Gradirfass Abfliessende wird in die Siebbütte des zweiten Gradirfasses, das hier Abfliessende in die Siebbütte des dritten Gradirfasses eingegossen, welches letztere gewöhnlich auch den fertigen Essig liefert. Ein in den Bottig eingesetzter Thermometer dient zur Controle des Oxydationsprocesses. Steigt die Temperatur bis über 40°, so ist sie durch Aufgiessen eines kalten Essiggutes zu mindern, denn in Folge der höheren Wärme verdampft nicht nur Weingeist, es tritt auch der Oxydationsprocess an die bereits gebildete Essigsäure, dieselbe in Kohlensäure und Wasser spaltend. Setzt man jedem Aufgusse etwas Weingeist zu, so kann der Essigsäurehydratgehalt des Essigs bis auf 10 Proc. gebracht werden. Ein höherer Gehalt lässt sich nicht erzielen, weil in einem Essige von dieser Stärke die Entwickelung des Essigpilzes, also auch die Bedingung der Essigbildung aufhört. Bei einer zu starken Anhäufung der Essigmutter auf den Hobelspänen wird eine Erneuerung dieser letzteren nöthig. Statt der Hobelspäne lassen sich auch andere lockere oder poröse Substanzen, wie zerstückelte Weinreben, wallnussgrosse Stücke Holzkohle, durch Säuren von Eisen befreite Kohks anwenden. Auch diese Substanzen werden vor dem Einschichten in die Gradirfässer mit Essig durchfeuchtet. Als Essiggut dienen Mischungen aus circa 20 Litern 50proc. Weingeist, 40 Lit. Essig, 120—150 Lit. Wasser, versetzt mit einer äusserst geringen Menge Getreidemehl oder Kleie. Durch Verdunstung geht während der Gradirung $^1/_{10}$ des Weingeistes, theils als solcher, theils in Aldehyd und Essigsäure verwandelt, verloren und es geben 100 Liter Weingeist mit 50 Vol. Proc. Weingeistgehalt 750—780 Liter Essig mit 5 Proc. Essigsäurehydratgehalt oder circa 650 Liter mit 6, oder 550 Liter mit 7 Proc., oder circa 380 Liter mit 10 Proc. Säuregehalt.



Gradirfass oder Essigbildner.

Rübenessig.

Seit ungefähr 30 Jahren hat sich auch die Essigbereitung aus dem Safte der Runkelrübe in Frankreich und England eingebürgert. Die Methode (von Neale und Duyk) besteht darin, den durch Pressen gewonnenen Runkelrübensaft (spec. Gew. 1,035—1,045) so weit mit Wasser zu verdünnen, dass er ein spec. Gew. von 1,025 zeigt, ihn aufzukochen, zu coliren und unter Beihilfe von Hefe der weinigen Gährung zu unterwerfen. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird nun mit einem gleichen Vol. Essig gemischt in Bottigen von circa 100000 Liter Rauminhalt gebracht, und in dieselbe, auf circa 22,5°C,

erwärmt, ein continuirlicher, in feine Strahlen zertheilter Luftstrom hineingeblasen Nach LEPLAY's Methode unterwirft man die in Scheiben und Stücke zerschnittenen Rüben der weinigen Gährung und benutzt die Rübentrester wie die buchenen Holzspäne in der Schnellessigfabrikation.

Holzessig. Die Fabrikation des Essigs durch trockene Destillation des Holzes ist unter *Acetum pyrolignosum* nachzusehen. MOLLERAT, ein Franzose, lehrte diesen Essig zu reinigen und zu aromatisiren, so dass er als Speiseessig Aufnahme fand.

Essigarten des Handels. Der aus Wein bereitete Essig ist gelblich oder röthlich und zeichnet sich durch einen sehr angenehmen Geschmack aus, er ist aber in Deutschland eine seltene und theure Waare. Dagegen kommen sehr billig und von untadelhafter Qualität Branntweinessig, Schnellessig und Malzessig in den Handel, am meisten und häufigsten aber der Schnellessig. Von diesem letzteren giebt es zwei Sorten, eine gewöhnliche, einfach mit Essig bezeichnete, mit circa 5 Proc. Essigsäurehydratgehalt, und eine concentrirte, mit Essigsprit bezeichnete, welche 7—9 Proc. Essigsäurehydrat enthält und durch Verdünnen mit Wasser in einfachen Essig verwandelt werden kann. Dieser Essigsprit, meist ausserordentlich rein, oft fast farblos, eignet sich besonders zur pharmaceutischen Verwendung. Um den Anforderungen des Publikums zu genügen, färbt der Essigfabrikant den Essig mit Zuckertinktur, er ist dann aber mit einer mehr als gelblichen Färbung für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. Qualitativ vorzügliche Sorten Malzessig, Fruchtessig werden seltener angetroffen, diese Essigsorten halten sich auch weniger lange klar und sind deshalb für pharm. Zwecke wenig geeignet. Sogenannter Tafelessig ist nicht verwendbar, weil er gewöhnlich Beimischungen enthält, welche seine Qualität als Speiseessig vielleicht erhöhen, sich aber für pharmaceutische Präparate nicht eignen. Bieressig, welcher nicht frei von einem bitterlichen Nebengeschmack (vom Hopfen herrührend) ist, kommt jetzt kaum noch vor. Holzessig hat in den seltensten Fällen einen völlig reinen Geschmack, ihm fehlen aber die Substanzen, welche das Bouquet des Essigs bilden. Dieser Essig ist für die pharm. Praxis, besonders zur Verwendung zu Essigsaturationen nicht zu empfehlen.

Eigenschaften des officinellen Essigs. Der officinelle Essig ist eine völlig klare, gelbliche oder fast farblose Flüssigkeit von angenehmem saurem Geschmack und Geruch. Ein sehr geringer Aldehyd- und Essigäthergehalt bildet gleichsam das Bouquet des Essigs. Sein Gehalt an anhydrischer Essigsäure beträgt 4,81 Proc., an Essigsäurehydrat ($C^4H^4O^4$) 5,66 Proc.

Bestimmung des Essigsäuregehalts. Da das spec. Gewicht des officinellen Essigs, welches sich zwischen 1,010 und 1,020 bewegt, nicht allein von dem Essigsäuregehalt, sondern auch von flüssigen, extraktiven und mineralischen Stoffen, von welchen ein Essig nie ganz frei ist, abhängt, so muss sein Säuregehalt chemisch bestimmt werden.

Die Pharmakopöe schreibt eine Neutralisation des Essigs durch entwässertes (geglühtes) Natroncarbonat vor und soll 1 Th. dieses Salzes durch 20 Th. Essig gesättigt werden. Da

$$\begin{array}{cccc} NaO, CO^2 & C^4H^4O^4 & \text{Natroncarbonat} & \text{Essigsäurehydrat} \\ 53 \quad : & 60 \quad = & 1 \quad : & x \; (= 1{,}132) \end{array}$$

so sollen also 100 Theile des Essigs enthalten (5 × 1,132 =) 5,66 Th. Essigsäurehydrat, welches die Pharmakopöe an anderen Orten einfach mit Essigsäure bezeichnet, weil die neuere Chemie die einfachen Säurehydrate der dualistischen Ansicht nicht anerkennt. Trotz des Hinüberschreitens zur modernen Chemie in diesem Punkte hat die Pharmakopöe die Ansichten der alten dualistischen Theorie im Ganzen festgehalten und auch nomenklatorisch verwerthet. Diese Inconsequenz wird ihr von der Praxis wenig gedankt werden. Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes mittelst eines Carbonats ist an und für sich eine missliche, einmal wegen Bildung von neutral reagirendem Bicarbonat, das andere Mal durch die Gegenwart freier Kohlensäure, und endlich verändert die

Essigsäure blaues Lackmus in Violett und nicht in Roth. Ist der Essig sehr kalt, so kann der Experimentator sehr leicht zu der Annahme, einen stärkeren Essig vor sich zu haben, veranlasst werden. Ein weit richtigeres Resultat gewinnt man durch die Prüfung auf volummetrischem Wege mit Normal-Kali oder Normal-Ammon (siehe dieselben im Reagentienapparat). Je nachdem man den Gehalt an anhydrischer Essigsäure ($C^4 H^3 O^3 = 51$) oder Essigsäurehydrat ($C^4 H^3 O^3 + HO = 60$) bestimmen will, giebt man 51 oder 60 Gm. des Essigs in ein Becherglas, welches auf weisses Papier gestellt ist, tingirt mit Lackmus und lässt unter Umrühren des Essigs so lange von der einen oder der anderen Normalalkalilösung zufliessen, bis die blaue Farbe deutlich hervortritt. Die Zahl der hierzu verbrauchten CC. Normalalkali durch 10 dividirt ergiebt den Procentgehalt. Werden z. B. 51 Gm. des Essigs durch 50 CC. Normal-Ammon neutralisirt, so enthält der Essig (50 : 10 =) 5 Proc. anhydrische Essigsäure. Ist man nicht mit maassanalytischen Vorrichtungen versehen, so kann man in folgender Weise verfahren. Man wägt in einem Kölbchen von dem Essig genau 5,1 oder 6,0 Gm. ab, je nachdem man den Gehalt an anhydrischer Essigsäure oder Essigsäurehydrat bestimmen will, tingirt mit Lackmustinktur, nimmt genau Tara vom Kölbchen mit der darin befindlichen Flüssigkeit und setzt nun von einer stathmetischen Ammonlösung, welche 1,7 Proc. Ammon enthält, so lange unter bisweiligem sanften Schütteln hinzu, bis das Blau des Lackmus deutlich hervortritt, jedes Gramm der dann verbrauchten stathmetischen Ammonflüssigkeit entspricht 1 Proc. des Säuregehaltes. Hatte man 6,0 Gm. Essig abgewogen, und man hätte 5,6 Gm. der Ammonflüssigkeit verwendet, so enthält der Essig 5,6 Proc. Essigsäurehydrat. Ist die Waage nicht ausreichend feinziehend, so ist es besser, eine doppelt oder dreifach so grosse Menge Essig zum Versuch zu nehmen, man vergesse aber nicht die Zahl der Gramme der ammoniakalischen Probeflüssigkeit dann durch 2 oder 3 zu dividiren. Die stathmetische Ammonflüssigkeit (acetimetrische Probeflüssigkeit) wird bereitet durch Mischung von

17 Gm. Aetzammon von 0,959 sp. Gew. (b. 17,5°C.) u. 83 Gm. Wasser,
oder 17,5 „ „ „ 0,960 „ „ „ „ „ 82,5 „ „

Die Darstellung einer solchen stathmetischen Flüssigkeit erfordert alle Sorgfalt, auch ist die Aufbewahrung derselben in einem Fläschchen erforderlich, welches dicht mit einem guten Korke geschlossen ist. Die Controle auf ihren richtigen Gehalt wird mit reiner trockener Oxalsäure oder mit krystallisirter Weinsäure in Wasser gelöst ausgeführt. 0,63 Gm. Oxalsäure oder 0,66 Gm. Weinsäure sättigen 10 Gm. der stathmetischen Ammonflüssigkeit.

Otto's Acetometer.

Das Otto'sche Acetometer ist ein 36 Cm. langer und 2,0 Cm. weiter, einem Probircylinder ähnlicher Glascylinder mit zwei verschiedenen Theilungen. Bis zur Marke *a* fasst er 1 CC. Wasser, zwischen den Marken *a* und *b* 10 CC. Wasser. Zwischen je zwei der darüber befindlichen nummerirten Marken ist ein Raum für 2,08 CC. Wasser, entsprechend dem Volum von 2,07 Gm. Aetzammon von 1,369 Proc. Ammongehalt. Je 2,07 Gm. dieser Ammonflüssigkeit entsprechen nämlich 0,1 Gm. Essigsäurehydrat. Der Gebrauch dieses Acetometers ist folgender: Bis zur Marke *a* füllt man Lackmustinctur, den Raum zwischen *a* und *b* mit dem Essig, mischt und setzt nun von der ammoniakalischen Probeflüssigkeit unter sanftem Agitiren so lange hinzu, bis die blaue Lackmusfarbe deutlich hervortritt. Die Zahl des Procentgehaltes des Essigs an

Säurehydrat wird durch das Niveau der Flüssigkeit angegeben. Schneidet das Niveau bei 5 ab, so enthält der Essig 5 Proc. Säurehydrat, schneidet es an dem Theilstriche in der Mitte zwischen 5 und 6 ab, so enthält der Essig 5,5 Proc. Die Probeflüssigkeit zu diesem Acetometer wird gemischt aus

13,6 Gm. Ammon von 0,959 sp. G. (b. 17,5° C.) und 86,4 Gm. Wasser,
14,0 „ „ „ 0,960 „ „ „ „ 86,0 „ „

Verunreinigungen.

Verunreinigungen mit Blei, Kupfer, Zinn, Zink können vorkommen, wenn der unwissende Fabrikant bei der Bereitung Schöpf- und Füllgefässe aus diesen Metallen benutzt. Man versetzt den Essig mit Schwefelwasserstoffwasser. Erfolgt alsbald oder nach einigen Minuten eine Färbung oder eine Fällung, so ist damit die Gegenwart eines jener Metalle angedeutet und der Essig verwerflich. Eine weissliche Trübung rührt entweder von Zink her oder von Schwefel, wenn der Essig, was nicht selten ist, Eisenoxyd enthält. Verschwindet die Trübung auf Zusatz von etwas Salzsäure, so ist sie Schwefelzink. Eine bedeutende Trübung durch Schwefel entspricht einer grösseren Menge Eisenoxyd, welche der Essig für pharm. Zwecke nicht enthalten darf. Arsenik kann vorhanden sein, wenn der Essig aus Holzessig bereitet oder damit verstärkt wurde. Man giebt (gemäss der Hager'schen Methode) in einen ungefähr 15 Cm. langen fingerweiten Probircylinder circa 4 CC. des Essigs, 2 CC. verd. Schwefelsäure und ein Stückchen chemisch reinen Zinks, verschliesst locker den Cylinder mit einem gespaltenen Kork, in dessen Spalt man einen mit Kupfervitriollösung genässten Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hat und stellt eine Stunde bei Seite. Eine Schwärzung des Papierstreifens deutet auf Arsen. Silberlösung statt der Kupfervitriollösung ist hier wegen Aldehydgehalts des Essigs nicht anwendbar. (Vergl. unter Acid. hydrochloricum). — Gerbsäure ist zuweilen in einer den Geschmack irritirenden Menge vorhanden, wenn bei der Bereitung eichene und nicht genügend ausgelaugte Gefässe benutzt wurden. Wenige Tropfen Eisensesquichlorid werden diese Verunreinigung sofort durch eine grau violette Färbung anzeigen. — Einen übermässigen Gehalt an Extraktivstoffen (Zucker, Dextrin etc.) und Salzen (Gyps, Glaubersalz, Kochsalz) findet man beim Verdampfen von 100 Gm. Essig bei einer Temperatur von 100 bis 110° und durch Einäscherung des Verdampfungsrückstandes. Von einem guten, zu pharmaceutischen Zwecken brauchbaren Essig sollte der Verdampfungsrückstand nie über 1 Proc., die Asche nie über 0,01 Proc. betragen.

Verfälschungen.

Verfälschungen des Essigs sind freie Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, auch Weinsäure, endlich scharfe Pflanzenstoffe. Diese Verfälschungen sind früher vorgekommen, dürften aber heute kaum versucht werden. Da das Wasser, welches bei Bereitung des Essigs verwendet wird, geringe Mengen Kalksulfat, Kalknitrat, Chlornatrium enthält, Kochsalz nicht selten in unbedeutender Menge zur Verbesserung des Geschmackes dem Essig zugesetzt wird, so werden sich die Reagentien auf die entsprechenden Säuren auch nur selten resultatlos erweisen. Hier muss also der Nachweis der freien Säure geschehen. Vor allen weiteren Operationen ist der Präliminarversuch auf jene freien Säuren anzustellen. In ein porcellanenes Kasserol giebt man 100 CC. des Essigs, mischt diesem circa 0,1 Gm. Stärkemehl hinzu, erhitzt unter Umrühren bis zum Aufkochen und kocht dann 30—50 Minuten. Bei Gegenwart jener starken Säuren wird das Stärkemehl in Glykose und Dextrin verwandelt, es wird also die gekochte Flüssigkeit aufhören, auf Zusatz von Jodlösung sich blau zu färben. Essigsäure verwandelt Stärkemehl nicht in Glykose. Im Uebrigen können freie Salzsäure und freie Schwefelsäure als abwesend angesehen werden, wenn 5 CC. des betreffenden Essigs mit 100 CC. destill. Wasser verdünnt, sowohl mit Silbernitrat als auch mit Chlorbaryum ver-

setzt, keine oder nur eine schwache Opalisirung erfahren. Salzsäure und Salpetersäure sind durch fractionirte Destillation zu sammeln. Aus einer gläsernen Retorte destillirt man 1 Liter des Essigs in Fractionen zu *a*) 500 CC., dann *b*) 250, zuletzt *c*) 225 CC. In dem Destillat *b* werden sich schon starke Spuren, im Destillat *c* die grössere Menge einer dieser beiden Säuren vorfinden. Behufs Erkennung der Salpetersäure färbt man circa 5 CC. des letzteren Destillats mit schwefelsaurer Indigolösung (oder Indigcarmin) schwachblau und setzt dann mehrere Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu. Geht die blaue Farbe in Gelb über, so ist auch Salpetersäure gegenwärtig. Salzsäure erkennt man durch Silbernitratlösung. — Weinsäure und Weinstein fehlen in den nach der Orleansmethode erzeugten Essigen selten, Spuren findet man auch in den anderen Essigarten. Im Allgemeinen ist nur dann eine Verfälschung mit Gewissheit anzunehmen, wenn der Gehalt an Weinsäure mehr als 0,5 Proc., der Gehalt an Weinstein mehr als 0,75 Proc. beträgt. Man verdampft 0,5 Liter Essig bis auf circa 50 CC., vermischt mit 100 CC. 90proc. Weingeist und setzt einige Stunden bei Seite. Der enstandene Bodensatz enthält den Weinstein, in dem Filtrat ist die freie Weinsäure enthalten. Der mit Weingeist ausgewaschene Bodensatz wird mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser, Weingeist und 10proc. Aetzammon geschüttelt, erwärmt und mit derselben Mischung im Filter ausgewaschen, das Filtrat bis zur Verdampfung des freien Ammons abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht, mit etwas Weingeist gemischt und zum Absetzen des Weinsteins bei Seite gestellt. Das obige erste Filtrat, welches die freie Weinsäure enthält, wird mit Kaliacetat versetzt, mit Essigsäure stark sauer gemacht und eine Stunde bei Seite gestellt, wo sich alle gegenwärtige freie Weinsäure als Kalibitartrat absetzt. Das mit Weingeist ausgewaschene und im Wasserbade getrocknete Kalibitartrat mit 0,8 multiciplirt giebt die Quantität der Weinsäure an. — Oxalsäure, die sogenannte Zuckersäure des Handels, wird durch die weisse Trübung oder Fällung erkannt, wenn der mit Aetzammon übersättigte Essig mit Chlorcalciumlösung versetzt wird. Kupferacetatlösung erzeugt direct zu dem sauren Essig gesetzt ebenfalls eine Trübung oder Fällung. Freie Oxalsäure verwandelt Stärkemehllösung beim Kochen ebenfalls in Glykose. Oxalsäurehaltiger Essig ist giftig. Freie Schwefelsäure zu entdecken, verdampft man den Essig bis zur Extraktdicke, durchmischt den Rückstand mit einem mehrfachen Volum Weingeist, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, verdampft das Filtrat auf ein geringes Volum, vermischt mit Wasser und prüft mit Chlorbaryum. Es darf dadurch keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung entstehen. Nach Runge giebt man mehrere Tropfen des Essigs auf eine porcellanene Untertasse, giebt einige Körnchen Zucker dazu und stellt die Untertasse auf einen Topf mit heissem Wasser. Der Essig verdampft und hinterlässt einen dunkelbraunen oder schwarzen Fleck, wenn er freie Schwefelsäure enthielt. — Scharfe Pflanzenstoffe, wie Auszüge aus Pfefferarten, Spanischem Pfeffer, Ingwer, Senf, Seidelbast, geben sich durch das Gefühl des Brennens kund, wenn man den extraktartigen, in der Wärme des Wasserbades erzeugten Verdampfungsrückstand auf Lippen und Zunge streicht. — Ungenügend gereinigter Holzessig wird oft zur Verstärkung des Essigs gebraucht. Man erkennt ihn nach der Sättigung mit Kalicarbonat an dem nun schärfer hervortretenden empyreumatischen Geruch.

Unterscheidung der Essigarten.

Bieressig (wegen Hopfengehalt) und Birnenessig geben zur Extraktdicke eingedampft einen Rückstand von ziemlich bitterem Geschmack.

Fruchtessige liefern verhältnissmässig grosse Mengen trockenen Verdampfungsrückstand (über 2 Proc.) und auch viel Aschenbestandtheile (über

0,03 Proc.) Ihre Verdampfungsrückstände in Wasser gelöst geben mit Bleiessig gewöhnlich farbige, nicht rein weisse Niederschläge.

Malzessig reducirt leicht kalische Kupferlösung und enthält Kalkphosphat, durch Ammon fällbar, und auch Dextrin.

Schnellessig giebt abgedampft die geringste Menge Extrakt (circa 0,2 Proc.).

Stärkezuckeressig, Malzessig und Bieressig geben bis auf 1/40 ihres Volums eingedampft mit einem 10fachen Vol. Weingeist gemischt einen Niederschlag von Dextrin.

Weinessig enthält Weinstein, aber auch Essige aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Weinstein und Hefe in die weinige Gährung versetzt und dann in Essig verwandelt. Aus Rothwein bereitet ist er roth. Durch Filtration durch Knochenkohle oder durch Erwärmen mit abgerahmter Milch kann ein solcher Essig entfärbt werden. Der getrocknete Verdampfungsrückstand des ächten Weinessigs übersteigt nicht 1,5 Proc.

Aufbewahrung. Ein guter Essig hält sich in gut verstopften Gefässen aus Holz, Steingut, Glas lange Zeit gut, wofern er noch kleine Mengen unzersetzten Weingeistes enthält, auf welchen oxydirend einzuwirken der Sauerstoff der damit in Berührung kommenden Luft Gelegenheit findet. Ist diese unbedeutende Menge Weingeist nicht vorhanden, so erstreckt sich die Oxydation auf die Essigsäure, der Essig wird wegen Gegenwart von extraktiven Stoffen, Spuren Weinsäure, Milchsäure etc. trübe und auch im Essigsäuregehalt schwächer. In Glasgefässen ist er vor Sonnenlicht zu bewahren, welches die Bildung der Essigälchen begünstigt.

Gebrauch u. Anwendung. Der häufigste Gebrauch des Essigs in der Apotheke ist derjenige zu Saturationen und zur Darstellung von medicinischen Essigen. Sein Verbrauch als Medicament ist allerdings ein wenig bedeutender. Da er zu den Genussmitteln gehört und in jedem Haushalt angetroffen wird, ist er ein Handelsartikel der Kaufleute. Er wird daher auch nur selten in der Apotheke im Handverkauf gefordert. Der Essig ist, in mässiger Menge den Getränken zugesetzt, durstlöschend, er belebt auch die Verdauung, indem er die Lösung der Proteïnstoffe der Nahrungsmittel im Magen befördert und deren Umwandlung in Chylus unterstützt, aber er ist auch oft, lange und reichlich genossen, äusserst nachtheilig auf die Gesundheit, indem er dann störend auf die Verdauung einwirkt und Kolik, Durchfall, verminderte Magensaftabsonderung, Abmagerung, Blässe des Gesichts, Schwäche des Blutsystems veranlasst. Bei Vergiftungen mit Alkalien ist er ein naheliegendes Gegengift. Bei Vergiftungen mit narkotischen Substanzen, wie Belladonna, Conium, Stramonium, Hyoscyamus, Opium wird er zwar unter den Gegengiften genannt, es liegt aber gar keine Erklärung vor, was er hier nützen soll und kann. Aeusserlich wird er zu Umschlägen bei Quetschungen, Congestionen, bei fauligen und schlecht eiternden Geschwüren und Wunden, als Zusatz zu Gurgelmitteln bei Anschwellung der Halsmandeln, chronischer Halsentzündung, aufgelockerten Schleimhäuten, scorbutischem Zahnfleisch, ferner zum Aufschnupfen in die Nase gegen Nasenbluten, zu Einspritzungen gegen Blutungen der Gebärmutter etc., als Klystirzusatz bei Verstopfung, Hirncongestion, Wurmleiden, Darmblutung angewendet. Mit 3 Proc. reiner Carbolsäure durchschüttelt und filtrirt ist er ein vorzügliches Waschmittel bei Krätze und Räude.

Das häufige Aufathmen von Essigdämpfen, das Athmen in Räumen, wo Essigsäuredämpfe sich anhaltend in der Luft lösen, wie in Räumen der Essigfabriken, ist den Athmungsorganen sehr nachtheilig. Blasse Gesichtsfarbe, Bluthusten, Lungensucht sind die Folgen davon. Nicht häufige Räucherungen durch Essigdämpfe, um eine Reinigung der Zimmerluft zu bewirken, sind jedenfalls unschädlich.

Zum Einmachen von Früchten und Pflanzentheilen ist ein Essig erforderlich, welcher 5,5—6,0 Proc. Essigsäureanhydrid oder 6,3—6,8 Proc. Essigsäurehydrat enthält. Zur sicheren Dauer des Eingemachten ist ein Zusatz von 5—10 CC. Weingeist zu 1 Liter Essig der bemerkten Stärke stets zu empfehlen.

Acetum aromaticum.

Aromatischer Essig. Vierräuberessig. Pestessig. Acĕtum aromatĭcum. Acetum bezoardĭcum. Acetum prophylactĭcum. *Vinaigre antiseptique ou aromatique ou des quatre voleurs. Aromatic Vinegar. Antiseptic Vinegar.*

Nimm: Rosmarinöl, Wachholderöl, Citronenöl, von jedem einen (1) Theil, Thymianöl zwei (2) Theile, Gewürznelkenöl fünf (5) Theile, Zimmttinktur hundert (100) Theile, Gewürztinktur fünfzig (50) Theile, verdünnte Essigsäure zweihundert (200) Theile und destillirtes Wasser tausend (1000) Theile. Sie werden gemischt 3 Tage an einen kalten Ort gestellt und dann filtrirt.

Er soll eine klare rothbräunliche, angenehm sauer und gewürzhaft riechende Flüssigkeit sein.

Vor Zeiten stand der aromatische Essig als ein Prophylacticum (Vorbeugungsmittel) bei ansteckenden Krankheiten in grossem Rufe. Man setzte ihn dem Wasser zum Waschen, zum Baden, zum Mundausspülen zu, verdampfte ihn auch auf heissgemachten Steinen, um die Luft zu reinigen. Früher wurde er aus sehr vielen verschiedenen Kräutern und Wurzeln durch Digestion mit Essig bereitet, welche ihm nichts weniger als das Lob eines guten Geruches einbrachten. Es war daher natürlich, dass er durch cosmetische und angenehm riechende Essige der Parfümeure fast vollständig verdrängt wurde. Durch die obige Vorschrift, von welcher eine ähnliche seit vielen Jahren aus dem Hager'schen Manuale bekannt ist, wird sich sein Ruf hoffentlich um vieles bessern, wenigstens kann er von dem Apotheker empfohlen und auch den cosmetischen Essigen gegenüber mit geringem Preise abgegeben werden.

Dass der aromatische Essig desinficirende Eigenschaften hat, ist nicht zu bezweifeln, denn schon sein Gehalt an ätherischen Oelen ist geeignet die Luft zu ozonisiren und die Existenz infusorischer Wesen in der Luft zu beeinträchtigen; andererseits ist sein Essigsäuregehalt geeignet ammoniakalische Gase zu neutralisiren und dieselben, als Träger von Miasmen betrachtet, gegenstandslos zu machen. Ein Zusatz von 1—2 Proc. reiner Carbolsäure würde die desinficirenden Tugenden dieses Präparats um ein Bedeutendes vermehrt haben. Die bezügliche Probe convenirte der Commission zur Bearbeitung der Pharmakopöe nicht, weil man eine schlechte übelriechende Carbolsäure dazu verwendet hatte.

Wie wir sehen, hat man auch eine grössere Menge Thymianöl vorgeschrieben, wahrscheinlich mit Rücksicht auf das Thymol (Kampfer des Tymianöles), welches seit einigen Jahren in Frankreich als ein vortreffliches Substitut des Phenols oder der Carbolsäure Anwendung findet.

Den Namen Vierräuberessig (*Vinaigre des quatre voleurs*) soll der Pestessig daher erhalten haben, dass 4 Männer zur Zeit einer Pest in Marseille unter dem Scheine der Hülfeleistung die Pestkranken ausplünderten und sich durch diesen Essig vor Ansteckung schützten.

0,03 Proc.) Ihre Verdampfungsrückstände in Wasser gelöst geben mit Bleiessig gewöhnlich farbige, nicht rein weisse Niederschläge.

Malzessig reducirt leicht kalische Kupferlösung und enthält Kalkphosphat, durch Ammon fällbar, und auch Dextrin.

Schnellessig giebt abgedampft die geringste Menge Extrakt (circa 0,2 Proc.).

Stärkezuckeressig, Malzessig und Bieressig geben bis auf 1/40 ihres Volums eingedampft mit einem 10fachen Vol. Weingeist gemischt einen Niederschlag von Dextrin.

Weinessig enthält Weinstein, aber auch Essige aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Weinstein und Hefe in die weinige Gährung versetzt und dann in Essig verwandelt. Aus Rothwein bereitet ist er roth. Durch Filtration durch Knochenkohle oder durch Erwärmen mit abgerahmter Milch kann ein solcher Essig entfärbt werden. Der getrocknete Verdampfungsrückstand des ächten Weinessigs übersteigt nicht 1,5 Proc.

Aufbewahrung.

Ein guter Essig hält sich in gut verstopften Gefässen aus Holz, Steingut, Glas lange Zeit gut, wofern er noch kleine Mengen unzersetzten Weingeistes enthält, auf welchen oxydirend einzuwirken der Sauerstoff der damit in Berührung kommenden Luft Gelegenheit findet. Ist diese unbedeutende Menge Weingeist nicht vorhanden, so erstreckt sich die Oxydation auf die Essigsäure, der Essig wird wegen Gegenwart von extraktiven Stoffen, Spuren Weinsäure, Milchsäure etc. trübe und auch im Essigsäuregehalt schwächer. In Glasgefässen ist er vor Sonnenlicht zu bewahren, welches die Bildung der Essigälchen begünstigt.

Gebrauch u. Anwendung.

Der häufigste Gebrauch des Essigs in der Apotheke ist derjenige zu Saturationen und zur Darstellung von medicinischen Essigen. Sein Verbrauch als Medicament ist allerdings ein wenig bedeutender. Da er zu den Genussmitteln gehört und in jedem Haushalt angetroffen wird, ist er ein Handelsartikel der Kaufleute. Er wird daher auch nur selten in der Apotheke im Handverkauf gefordert. Der Essig ist, in mässiger Menge den Getränken zugesetzt, durstlöschend, er belebt auch die Verdauung, indem er die Lösung der Proteïnstoffe der Nahrungsmittel im Magen befördert und deren Umwandlung in Chylus unterstützt, aber er ist auch oft, lange und reichlich genossen, äusserst nachtheilig auf die Gesundheit, indem er dann störend auf die Verdauung einwirkt und Kolik, Durchfall, verminderte Magensaftabsonderung, Abmagerung, Blässe des Gesichts, Schwäche des Blutsystems veranlasst. Bei Vergiftungen mit Alkalien ist er ein naheliegendes Gegengift. Bei Vergiftungen mit narkotischen Substanzen, wie Belladonna, Conium, Stramonium, Hyoscyamus, Opium wird er zwar unter den Gegengiften genannt, es liegt aber gar keine Erklärung vor, was er hier nützen soll und kann. Aeusserlich wird er zu Umschlägen bei Quetschungen, Congestionen, bei fauligen und schlecht eiternden Geschwüren und Wunden, als Zusatz zu Gurgelmitteln bei Anschwellung der Halsmandeln, chronischer Halsentzündung, aufgelockerten Schleimhäuten, scorbutischem Zahnfleisch, ferner zum Aufschnupfen in die Nase gegen Nasenbluten, zu Einspritzungen gegen Blutungen der Gebärmutter etc., als Klystirzusatz bei Verstopfung, Hirncongestion, Wurmleiden, Darmblutung angewendet. Mit 3 Proc. reiner Carbolsäure durchschüttelt und filtrirt ist er ein vorzügliches Waschmittel bei Krätze und Räude.

Das häufige Aufathmen von Essigdämpfen, das Athmen in Räumen, wo Essigsäuredämpfe sich anhaltend in der Luft lösen, wie in Räumen der Essigfabriken, ist den Athmungsorganen sehr nachtheilig. Blasse Gesichtsfarbe, Bluthusten, Lungensucht sind die Folgen davon. Nicht häufige Räucherungen durch Essigdämpfe, um eine Reinigung der Zimmerluft zu bewirken, sind jedenfalls unschädlich.

Zum Einmachen von Früchten und Pflanzentheilen ist ein Essig erforderlich, welcher 5,5—6,0 Proc. Essigsäureanhydrid oder 6,3—6,8 Proc. Essigsäurehydrat enthält. Zur sicheren Dauer des Eingemachten ist ein Zusatz von 5—10 CC. Weingeist zu 1 Liter Essig der bemerkten Stärke stets zu empfehlen.

Acetum aromaticum.

Aromatischer Essig. Vierräuberessig. Pestessig. Acētum aromatĭcum. Acetum bezoardĭcum. Acetum prophylactĭcum.
Vinaigre antiseptique ou aromatique ou des quatre voleurs. Aromatic Vinegar. Antiseptic Vinegar.

Nimm: Rosmarinöl, Wachholderöl, Citronenöl, von jedem einen (1) Theil, Thymianöl zwei (2) Theile, Gewürznelkenöl fünf (5) Theile, Zimmttinktur hundert (100) Theile, Gewürztinktur fünfzig (50) Theile, verdünnte Essigsäure zweihundert (200) Theile und destillirtes Wasser tausend (1000) Theile. Sie werden gemischt 3 Tage an einen kalten Ort gestellt und dann filtrirt.

Er soll eine klare rothbräunliche, angenehm sauer und gewürzhaft riechende Flüssigkeit sein.

Vor Zeiten stand der aromatische Essig als ein Prophylacticum (Vorbeugungsmittel) bei ansteckenden Krankheiten in grossem Rufe. Man setzte ihn dem Wasser zum Waschen, zum Baden, zum Mundausspülen zu, verdampfte ihn auch auf heissgemachten Steinen, um die Luft zu reinigen. Früher wurde er aus sehr vielen verschiedenen Kräutern und Wurzeln durch Digestion mit Essig bereitet, welche ihm nichts weniger als das Lob eines guten Geruches einbrachten. Es war daher natürlich, dass er durch cosmetische und angenehm riechende Essige der Parfümeure fast vollständig verdrängt wurde. Durch die obige Vorschrift, von welcher eine ähnliche seit vielen Jahren aus dem HAGER'schen Manuale bekannt ist, wird sich sein Ruf hoffentlich um vieles bessern, wenigstens kann er von dem Apotheker empfohlen und auch den cosmetischen Essigen gegenüber mit geringem Preise abgegeben werden.

Dass der aromatische Essig desinficirende Eigenschaften hat, ist nicht zu bezweifeln, denn schon sein Gehalt an ätherischen Oelen ist geeignet die Luft zu ozonisiren und die Existenz infusorischer Wesen in der Luft zu beeinträchtigen; andererseits ist sein Essigsäuregehalt geeignet ammoniakalische Gase zu neutralisiren und dieselben, als Träger von Miasmen betrachtet, gegenstandslos zu machen. Ein Zusatz von 1—2 Proc. reiner Carbolsäure würde die desinficirenden Tugenden dieses Präparats um ein Bedeutendes vermehrt haben. Die bezügliche Probe convenirte der Commission zur Bearbeitung der Pharmakopöe nicht, weil man eine schlechte übelriechende Carbolsäure dazu verwendet hatte.

Wie wir sehen, hat man auch eine grössere Menge Thymianöl vorgeschrieben, wahrscheinlich mit Rücksicht auf das Thymol (Kampfer des Tymianöles), welches seit einigen Jahren in Frankreich als ein vortreffliches Substitut des Phenols oder der Carbolsäure Anwendung findet.

Den Namen Vierräuberessig (*Vinaigre des quatre voleurs*) soll der Pestessig daher erhalten haben, dass 4 Männer zur Zeit einer Pest in Marseille unter dem Scheine der Hülfeleistung die Pestkranken ausplünderten und sich durch diesen Essig vor Ansteckung schützten.

Anwendung kommen; unzulässig ist es, ihn als eine reinere Substanz als den rohen Essig zu betrachten und ihn statt dieses letzteren in der Receptur und zu Saturationen zu verwenden. Der gewöhnliche Essig enthält, wie auch S. 6 erwähnt ist, noch Substanzen, welche den Geschmack nicht unwesentlich beeinflussen.

Acetum pyrolignosum crudum.

Roher Holzessig. Acētum (s. Acidum) pyrolignōsum crudum. *Acide pyroligneux. Vinaigre de bois. Pyroligneous Acid. Vinegar from wood.*

Eine bräunliche oder braune, brenzlich riechende und Essigsäure enthaltende Flüssigkeit. Zwanzig (20) Theile sollen zur Sättigung eines (1) Theiles wasserleeren kohlensauren Natrons ausreichen.

Acetum pyrolignosum rectificatum.

Rectificirter Holzessig. Acētum pyrolignōsum rectificātum.

Roher Holzessig werde in eine gläserne Retorte gegeben und von zehn (10) Theilen durch Destillation acht (8) Theile abgezogen.

Er bilde eine klare, farblose oder gelbliche oder wenig bräunliche Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, brenzlichem und saurem Geschmacke.

Er werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches.

Der Holzessig war schon den alten Aegyptern bekannt, welche ihn zum Einbalsamiren ihrer Todten verwendeten. Schriftsteller der alten Griechen und Römer erwähnen ihn unter dem Namen Κέδριον und Cedrium. Die damalige Bereitung des Holzessigs scheint von der heutigen älteren und noch hier und da gebräuchlichen Methode wenig verschieden gewesen zu sein, denn PLINIUS sagt in seiner Historia naturalis Lib. 11, de pice: *Pix liquida in Europa ex teda coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet. Primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur.*

Bestandtheile des rohen Holzessigs.

Der rohe Holzessig, dargestellt durch trockene Destillation des Holzes, ist eine wässrige, mehrere Proc. Essigsäure enthaltende Flüssigkeit, welche unterstützt durch einen Gehalt an Holzgeist (Methylalkohol) Brandöle und Brandharze, und ausser diesen Bestandtheilen Propionsäure, Buttersäure, Oxyphensäure (Brenzcatechin), Kreosot oder Phenole (Carbolsäure), Aceton, Essigsäure-Methyläther (Methylacetat), Ammon enthält. Die Gehaltsmengen sind verschieden, wie Essigsäure zu 5—9 Proc., Holzgeist zu 6—10 Proc., Phenole und Kreosote 1,0 Proc. Das spec. Gew. schwankt zwischen 1,015—1,03. Er bildet eine mehr oder weniger dunkelbraune klare Flüssigkeit von essigsaurem, theer- und rauchähnlichem Geschmack und Geruch. Während der Aufbewahrung, theils durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs, setzt er einen Theil der Theerbestandtheile, jener Brandöle und Brandharze, an Wandung und Boden des

Aufbewahrungsgefässes an. Durch Neutralisation mit Natroncarbonat verschwindet zum Theil der eigenthümliche Geruch. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet er in der Wärme metallisches Silber ab.

Das folgende Schema gewährt einen leichten Ueberblick über die Produkte der trockenen Destillation des Holzes und Torfes.

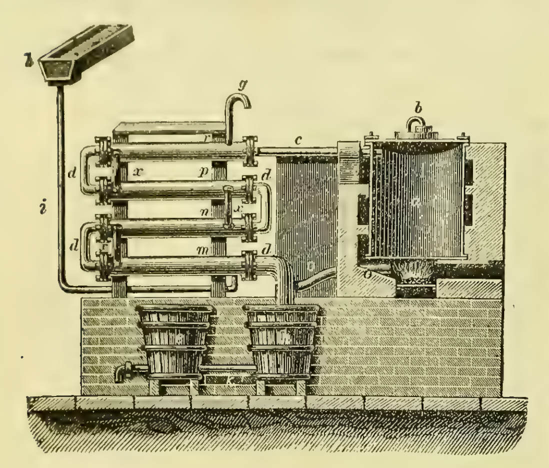
Das Holz, als Holzsubstanz, welche Feuchtigkeit enthält, betrachtet

liefert:	bestehend aus:	
1) Leuchtgas	Acetylen $C^4 H^2$	Xylol $C^{16} H^{10}$
	Elayl $C^4 H^4$	Naphtalin $C^{20} H^8$
	Trityl $C^6 H^6$	Kohlenoxyd $C\,O$
	Ditetryl $C^8 H^8$	Kohlensäure $C\,O^2$
	Benzol $C^{12} H^6$	Methylwasserstoff $C^2 H^4$
	Toluol $C^{14} H^8$	Wasserstoff H
2) Theer	Benzol $C^{12} H^6$	
	Toluol $C^{14} H^8$	
	Styrolen $C^{16} H^8$	
	Naphtalin $C^{20} H^8$	
	Paraffine $C^{40} H^{42}$ bis $C^{44} H^{46}$	
	Carbolsäure $C^{12} H^6 O^2$	Phenole
	Kresylsäure $C^{14} H^8 O^2$	Phenole
	Phlorylsäure $C^{16} H^{10} O^2$	Phenole
	Oxyphensäure $C^{12} H^6 O^4$	
	Guajakole $C^{14} H^8 O^4$	Kreosote
	Guajakole $C^{16} H^{10} O^4$	Kreosote
	Guajakole $C^{18} H^{12} O^4$	Kreosote
	Brandharze	
3) Holzessig	Essigsäure $C^4 H^4 O^4$	
	Propionsäure $C^6 H^6 O^4$	
	Buttersäure $C^8 H^8 O^4$	
	Aceton $C^6 H^6 O^2$	
	Methylacetat $C^6 H^6 O^4$	
	Holzgeist (Methylalkohol) $C^2 H^4 O^2$	
	Phenole, Guajakole	
	Brandharz	
	Ammon $H^3 N$	
4) Holzkohle	Kohlenstoff (90 Proc.)	
	Feuchtigkeit (hygroskop.) (7 Proc.)	
	Asche (3 Proc.)	

Darstellung des Holzessigs.

Bei der Meilerverkohlung, bei welcher heutigen Tages die Gewinnung der Kohle Hauptsache, die Gewinnung von Holzessig und Theer Nebensache ist, werden Holzhaufen aufgestellt, dieselben mit Erde und Rasen bedeckt und angezündet. Durch Ab- und Aufdecken der Rasenschicht wird die Verbrennung in der Art geregelt, dass sie nur eine unvollständige ist. Am Grunde des Holzhaufens befinden sich nach aussen gehende Rinnen, in welchen sich die Produkte der unvollkommenen Verbrennung, wie Holzessig und Theer sammeln und nach aussen fliessen, wo sie aufgefangen werden. Zweckmässiger ist, wenn diese Produkte der Hauptzweck sind, die Verkohlung in eisernen Destillationsgefässen (Retorten) geschieht. Die Kohle aus der Meilerverkohlung hat nebenbei bemerkt, als Brennmaterial einen grösseren Werth als die aus der Retortenverkohlung; erstere ist dichter als letztere.

Die Destillationsgefässe sind entweder eiserne Retorten, wie sie in der Leuchtgasfabrikation Anwendung finden, oder stehende Cylinder aus Schwarzblech (*a*), 2,5—3 Meter hoch, 1—1,25 Meter weit, in den Feuerungsraum entweder eingemauert oder nur eingesetzt, um sie nach Belieben durch andere Cylinder zu ersetzen. Durch den Deckel (*b*) wird ein solcher Cylinder mit Holzstücken von gewisser Grösse beschickt und nach beendigter Destillation von den Kohlen entleert. Mit dem Cylinder ist ein Röhrensystem in Verbindung, das oberhalb in den Cylinder einmündet und in dem Vorlegegefäss (*h*) ausmündet. Die Destillationsprodukte steigen durch dieses Röhrensystem (*cddd*), erfahren darin eine Verdichtung und sammeln sich endlich in dem Vorlegegefäss (*h*), während ein Zweigrohr (*o*) die gasigen Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxydgas, in die Feuerung abführt, damit sie dort als Feuerungsmaterial ausgenutzt werden. Das Gefäss *h* steht durch das Rohr *k* mit einem anderen Gefäss (*e*) in Verbindung, damit die specifisch schwereren Produkte sich in *h* ansammeln, welche nach *e* überfliessen, wo sie durch einen Hahn abgelassen werden. Die Abkühlung der durch das Rohr *c* steigenden Dämpfe geschieht auf eine der Einrichtung der Liebig'schen Kühler entsprechende Weise. Das Rohr *cddd* ist an seinen wagerechten Stellen mit Kühlcylindern umgeben, welche durch die Rohrstücke *xxx* unter einander communiciren. Das Kühlwasser fliesst aus der Rinne *h* durch das Rohr *i* in den Kühlcylinder *m*, dann in die Kühlcylinder *npr* und fliesst durch das Rohr *g* ab. In grossen Fabriken hat man in Stelle der Vorlegefässer (*h* u. *e*) in die Erde vertiefte ausgemauerte Cisternen, deren mehrere durch Rinnen communiciren, so dass sich in den ersteren Cisternen Theer, in den letzteren der Holzessig sammelt. Auch hier ist die Regelung der Destillationshitze von Einfluss auf die Ausbeute. Bei langsamer Erhitzung treten mehr gasige Produkte auf und die Ausbeute der flüssigverdichteten ist entsprechend geringer. Die grössere Ausbeute wird durch eine rasch gesteigerte Hitze erzielt. Laubhölzer liefern mehr Holzessig, Nadelhölzer mehr Theer. Wo zugleich die Darstellung von Leuchtgas der Hauptzweck ist, wird man daher eine allmälich gesteigerte Hitze anwenden und die Gewinnung des Holzessigs als Nebensache betrachten. Die Ausbeute aus trockenem Fichtenholz beträgt circa 21 Proc. Kohle, 12 Proc. Theer, 42 Proc. Holzessig oder 2 Proc. anhydrische Essigsäure. Birken- und Buchenholz geben circa 24 Proc. Kohle, 8—9 Proc. Theer, 44 Proc. Holzessig oder 4 Proc. anhydrische Essigsäure. Die gasigen Produkte betragen ungefähr den fünften Theil vom Gewichte des trockenen Holzes. In neuerer Zeit werden Sägespäne und ausgelaugte Farbehölzer der trockenen Destillation unterworfen und auf diese Weise verwerthet.



Reinigung des Holzessigs.

Ein Theil des Holzessigs wird zu Speiseessig, ein anderer zu Natronacetat (Rothsalz) verarbeitet. Zuerst unterwirft man ihn gewöhnlich einer Destillation, um circa 10 Proc. des zuerst Uebergehenden als Holzgeist, die dann übergehenden 80 Proc. als Essig zu sammeln. Dieser Essig oder auch der ursprünglich rohe, wird entweder mit Natroncarbonat (Soda) direkt oder auch erst mit Kalkhydrat gesättigt und das entstandene leicht lösliche Kalkacetat mit Natronsulfat zersetzt. Hierbei bildet sich das schwerlösliche Kalksulfat und Natronacetat, welches gelöst bleibt. Durch Sättigung mit Kalkhydrat entstehen gleichzeitig schwerlösliche Verbindungen der Kalkerde mit Brandharzen, welche auf

iese Weise leicht beseitigt werden können. Die Wechselzersetzung zwischen Kalkacetat und Natronsulfat ist jedoch nicht eine vollständige, sondern es erhalten sich noch Theile beider Salze nebeneinander in der Lösung. Die Bildung von Natronacetat wird daher durch völlige Abscheidung der Kalkerde vermittelst Natroncarbonats vollendet. Die durch Filtration geklärte Lösung des Natronacetats wird in bleiernen oder kupfernen Pfannen bis zu einem spec. Gew. von circa 1,35 eingedampft, dann langsam abgekühlt, von den hierbei auf der Oberfläche sich sammelnden Brandharzen befreit und in besonderen Krystallisirgefässen der Krystallisation überlassen. Das krystallisirte Natronacetat erscheint schmutzig gelbbraun gefärbt, in Folge einer Menge noch anhängender harziger Stoffe, welche durch freiwillige Oxydation der noch vorhandenen Brandöle entstehen. Theils zur völligen Verharzung, theils zur Zerstörung derselben werden die Krystalle in gusseisernen Pfannen geschmolzen, wobei das Krystallwasser zuerst fortgeht, und dann bis ungefähr 260° oder so lange erhitzt, bis die Brandöle verharzt und verkohlt sind. Bis zu diesem Grade erhitzt hört die Entwickelung von Dämpfen und Rauch aus der Salzmasse auf. Bei noch stärkerem Erhitzen würde das Natronacetat zersetzt werden und gefährliche Explosionen veranlassen. Die erkaltete kohlige Masse wird nun mit Wasser behandelt, welches das Natronacetat löst und die verkohlten Substanzen zurücklässt, die Lösung dann zur Krystallisation gebracht und aus dem hierdurch gewonnenen reineren Natronacetat durch Schwefelsäure (2 Aeq. Natronacetat und ungefähr 3 Aeq. Schwefelsäure) auf dem Wege der Destillation die Essigsäure abgeschieden. Die Destillationsgefässe sind entweder Glasretorten oder eiserne oder kupferne Blasen mit versilbertem Helm und Kühlrohr. Auch vermischt man 1 Aeq. des gepulverten kryst. Natronacetats mit kaum 1 Aeq. Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist. Nach einiger Zeit setzt sich das dadurch gebildete Natronsulfat (bis auf 2—3 Proc.) als Krystallmehl ab, und die Essigsäure sammelt sich oberhalb als Flüssigkeit. Mit Wasser verdünnt kommt diese Essigsäure oft als reiner Holzessig für technische Zwecke in den Handel. Der wiederholt rectificirte reine Holzessig enthält 30—50 Proc. Essigsäure und wird auch mit Wasser verdünnt durch ein künstliches Bouquet dem Weinessig ähnlich gemacht und als Tafelessig (MOLLERAT's Essig) in den Handel gebracht.

Rectification des Holzessigs.

Die Pharmakopöe hat auch einen gereinigten Holzessig, d. h. einen hauptsächlich von Brandölen und Brandharzen befreiten rohen Holzessig aufgenommen. Während der rohe Holzessig meist nur in der Veterinärpraxis und als äusserliches Mittel bei Menschen Anwendung findet, ist der gereinigte oder rectificirte Holzessig zum inneren und äusseren Gebrauch für Menschen bestimmt. Die Rectification hat keineswegs eine Verstärkung des Essigsäuregehaltes oder eine Concentration des Holzessigs zum Zweck, mit ihr ist, wie schon bemerkt wurde, nur eine weitere Beseitigung der ölig- und harzigbrenzlichen und braunfärbenden Stoffe und einiger schwer flüchtigen Bestandtheile beabsichtigt. Da von 10 Th. des in die Retorte gegebenen Holzessigs nur 8 Theile Destillat gesammelt werden sollen, so ist das Destillat weit ärmer an Essigsäure als der in die Retorte gegebene Essig, da eine verhältnissmässig mehr Essigsäure enthaltende Flüssigkeit als Rückstand in der Retorte verbleibt. Der Kochpunkt des Essigsäurehydrats liegt nahe bei 120°, also fast 20° über dem Kochpunkt des Wassers. Daher geht mit Beginn der Destillation zuerst die verdünntere Essigsäure über, und die Concentration des Destillats nimmt in dem Maasse zu, als der Kochpunkt in der Retorte steigt oder der Retorteninhalt reicher an Essigsäure wird. Das spätere Destillat enthält also stets mehr Essigsäure als das vorhergehende.

In technischer Beziehung liegt kein Grund vor, die Destillation nothwendig

nur aus einer Glasretorte vorzunehmen, sie ist sogar aus einer kupfernen Destillirblase mit porcellanenem Kühlrohr leichter und bequemer. Da einerseits sich der rectificirte Holzessig beim Aufbewahren nicht besonders conservirt, eine öftere Wiederholung der Rectification nöthig wird, also die Darstellung kleiner Mengen beabsichtigt ist, andererseits die Reinigung der metallenen Destillirblase und des Kühlapparates nach der Destillation des Holzessigs mit überaus grosser Sorgfalt geschehen müsste, so ist allerdings das Halten einer besonderen Retorte für diese Destillation eine sehr zweckmässige Vorsicht. Grössere Mengen, wie 5—10 Liter, wird man genöthigt sein aus einer Metallblase zu destilliren. Die Reinigung der Destillirapparate geschieht mit Beihilfe von Soda oder Aetzlauge.

Das bei der Rectification zuerst Uebergehende ist der sogenannte roh e Holzgeist. Es enthält den grössten Theil derjenigen Holzessigbestandtheile, welche unter und bei 100° C. sieden, wie Holzgeist, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Aldehyd, Benzol, Toluol, etwas Ammon. Nach dem ersten Zehntel folgt ein schwach saures trübes Wasser, dann ein klares farbloses, nach und nach stärker saueres, zuletzt schwach gelbliches Destillat. Im Rückstande bleiben hauptsächlich die Theerbestandtheile nebst einer stark sauren Flüssigkeit mit dem grösseren Theile der Phenole. Die antiseptischen Eigenschaften des Destillats sind daher ungefähr halb so gross wie im rohen Holzessig.

Eigenschaften des rectific. Holzessigs.

Der rectificirte Holzessig bildet frisch bereitet eine kaum oder nur unbedeutend gelbliche saure Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, mit einem Essigsäureanhydridgehalt von 4—5 Proc. Die Pharmakopöe hat den Essigsäuregehalt nicht normirt, weil derselbe in therapeutischer Beziehung hier ein völlig nebensächlicher Gegenstand ist. Wird der Holzessig zu Saturationen verordnet, so versteht es sich von selbst, ihn so zu nehmen, wie er ist und das Gewicht des zur Saturation verbrauchten Alkalicarbonats auf dem Recepte zu vermerken. Während der Aufbewahrung, besonders unter Einfluss von Luft und Licht, nimmt der farblose oder gelbliche Holzessig eine braune Farbe an, welche allmälich intensiver wird.

Prüfung des rectif. Holzessigs.

Die Prüfung des rectificirten Holzessigs wird durch Auge, Geruch und Geschmack ausgeführt. Das spec. Gew. bietet nichts Zuverlässiges, es soll nicht unter 1,006 und nicht über 1,010 hinausgehen. Ein braun gewordener rectif. Holzessig ist zu verwerfen und darf in der Receptur keine Verwendung finden. Geruch und Geschmack des rectificirten Holzessigs sind milder und nicht so widerlich wie beim rohen Holzessig.

Aufbewahrung des rectif. Holzessigs.

Der rectificirte Holzessig wird während der Aufbewahrung unter allen Umständen braun, selbst wenn auch Licht und Luft sorgsam abgehalten werden, es findet diese Bräunung aber unter der letzteren Vorsicht weniger schnell statt. Da er nur selten in Gebrauch kommt, so ist die Erhaltung seiner vorschriftsmässigen Eigenschaften eine etwas schwierige Aufgabe. Am besten verfährt man, wenn man das frische oder das farblose Destillat in circa 120 CC. fassende Flaschen einfüllt, die ganz gefüllten Flaschen dann im Wasserbade bis auf 60—70° erwärmt und sie nun warm mit Spitzkorken in der Weise verschliesst, dass der Pfropfen noch etwas Weniges des Holzessigs verdrängt. Nachdem man eine halbe Stunde später die Korke etwas stärker eingedrückt hat, tectirt man und stellt die Flaschen umgekehrt, den Kopf nach unten, in ein grösseres Gefäss oder einen Kasten, sicher vor Einfluss des Lichtes bewahrt. Grosse Mengen hält man nicht vorräthig. In mittleren Geschäften wird ein Vorrath von 1 Liter auf ein halbes Jahr ausreichen, natürlich, wenn nicht eine gesättigt braune Farbe vor dieser Zeit bereits eingetreten ist.

Anwendung.

Der Gehalt des Holzessigs an Phenolen und Kreosotsubstanzen, welche die Eigenschaft haben, eiweissartige Körper zu coaguliren und vor freiwilliger Zer-

setzung und Fäulniss zu bewahren, welche sich auch feindlich und zerstörend auf alle parasitischen Gebilde vegetabilischer und animalischer Natur erweisen und damit die Unterhalter der fauligen Gährung beseitigen, ferner der Gehalt an brenzlichen und anderen Substanzen, welche begierig Sauerstoff aufzunehmen suchen, dadurch auf andere Körper desoxydirend wirken und sie, wenn sie organische sind, gleichsam vor Oxydation (Verwesung) bewahren, endlich der Gehalt an Holzgeist, welcher wie Weingeist wirkt, und der Gehalt an Essigsäure machen es erklärlich, dass der Holzessig ein vorzügliches Antisepticum (fäulnisswidriges Mittel) ist. Daher findet er äusserliche Anwendung bei der Klauenseuche der Zweihufer, der Maulfäule derselben, Räude, Krätze, auf Wunden mit zerrissenen Rändern, schlaffen und stinkend eiternden Wunden und Geschwüren, Frostbeulen, Krebsgeschwüren, bei Decubitus (Wundliegen), Skorbut, Caries der Zähne, chronischen Hautausschlägen, bei Blutungen etc., und innerliche Anwendung bei Magenerweichung, Tuberkulose der Lungen. Dass der rectificirte Holzessig die antiseptischen Wirkungen nur im geringeren Maasse äussern kann, ist oben schon bemerkt. In Mengen zu 10 — 30 Gm. genossen, ist der rohe Holzessig ein Gift und bewirkt Erbrechen, Kolik, Schwindel, Herzklopfen, Zittern, Convulsionen. Innerlich wird der rectificirte Holzessig zu 0,6 — 1,2 — 1,8 Gm. (10 — 15 — 30 Tropfen) in wässriger (10 — 15 facher) Verdünnung gegeben. Aeusserlich kommt nur der rohe Holzessig zur Anwendung, jedoch giebt man zu Pinselsäften, Mundwässern, Injectionen in die Harnröhre und die Ohren dem rectificirten den Vorzug. Verschreibt der Arzt *Acetum pyrolignosum*, so ist damit *crudum* gemeint und nur in Mixturen wäre *rectificatum* zu nehmen. Dass der Holzessig zum Schnellräuchern des Fleisches und zum Einbalsamiren Anwendung findet, ist eine bekannte Sache.

Acetum Rubi Idaei.

Himbeeressig. *Vinaigre framboisé. Raspberry-vinegar.*

Nimm: einen (1) Theil Himbeersyrup und mische mit zwei (2) Theilen reinem Essig.

Er werde nur zur Dispensation bereitet.

Der Himbeeressig, welchen man früher durch Maceration der Himbeerfrüchte mit Essig oder durch Mischung des ausgepressten und gegohrenen Himbeersaftes mit Essig darstellte und vorräthig hielt, soll jetzt ex tempore durch Mischung von zwei stets vorräthigen Substanzen dargestellt werden. Die Vorschrift ist sogar eine ganz zweckmässige, insofern das Präparat an einigen wenigen Orten Handverkaufsartikel ist, es überhaupt nur noch selten mit Wasser gemischt als erfrischender Trank Anwendung findet.

Acetum Scillae.

Meerzwiebelessig. Acētum Scillae s. scillitĭcum. *Vinaigre scillitique. Vinegar of Squill.*

Nimm: kleingeschnittene getrocknete Meerzwiebel, Weingeist, von jedem einen (1) Theil, und reinen Essig neun (9) Theile. Macerire unter öfterem Umschütteln drei Tage hindurch, presse gelind aus und filtrire.

Er sei eine klare gelbliche Flüssigkeit.

Er werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Die Meerzwiebel des Handels enthält trotz sorgsamer Aufbewahrung in trockner Luft stets 6—10 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit, zur Darstellung eines Meerzwiebelessigs mit möglichst constantem Gehalt ist daher eine Austrocknung, welche in dem Trockenschranke ausgeführt wird, und die Wägung der ausgetrockneten Meerzwiebel erforderlich. Durch Maceration, d. h. eine Einweichung bei gewöhnlicher Temperatur, findet genügende Extraction statt. Durch Digestion, also durch Extraction in der Wärme, würde vom Essig soviel Schleim gelöst werden, dass eine Filtration der Colatur sehr erschwert wäre, andererseits wird dadurch das Präparat stärker gefärbt. Die durch Maceration gewonnene Flüssigkeit wird nur durch Coliren gesammelt, keineswegs mit Hilfe der Presse, auf welchem Wege wiederum soviel Schleimtheile in die Colatur hineinkommen würden, dass eine Filtration nur nach langer Zeit des Absetzens möglich wäre. Der geringe Weingeistzusatz befördert auch hier die Haltbarkeit des Präparats. Der nach der alten Vorschrift bereitete Meerzwiebelessig ohne Weingeistzusatz machte bei längerer Aufbewahrung häufig weissliche Bodensätze, bestehend aus Kalksalzen und Schleimsubstanz. Der durch langsame Oxydation der in starker Verdünnung befindlichen Essigsäure an Säure ärmer gewordene Essig vermochte nämlich nicht die Kalksalze in Auflösung zu erhalten, wie er sie in seiner unversehrten Acidität aus der Meerzwiebel aufgenommen hatte. Diese Oxydation wurde ausserdem durch Schleim- und Zuckergehalt, aus den Meerzwiebeln herrührend, theils angeregt, theils unterstützt; heute ist sie durch den geringen Weingeistgehalt fern gehalten, Vergl. Aufbewahrung des Essigs S. 10.

Innerlich giebt man den Meerzwiebelessig zu 10—50 Tropfen mit Zuckersäften, in Mixturen, auch in Saturationen als Diureticum und Expectorans. Aeusserlich wird er in warmen Cataplasmen, Klystiren, Gurgelwässern (circa 10,0 Gm. auf 100,0) angewendet. Er wird auch bei der Bereitung des *Emplastrum Conii ammoniacatum* und des *Oxymel scilliticum* verwendet.

Acidum aceticum.

Essigsäure. Eisessig. Acidum acetĭcum concentrātum. Acētum glaciāle. *Acide acétique concentré. Vinaigre glacial. Acetic acid. Glacial acetic acid.*

Eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geschmacke, welche über 0° zu einer krystallinischen, erst bei einer Wärme von 16° wiederum flüssig werdenden Masse erstarrt, bei 118° kocht und gänzlich flüchtig ist. Zehn Theile sollen einen Theil Citronenöl auflösen.

Die aus der Zumischung einiger Tropfen gelösten übermangansauren Kalis erzeugte rothe Farbe werde nicht verändert; mit 20 Theilen Wasser verdünnt, darf sie weder durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt werden.

Sie werde in mit Glasstopfen versehenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches.

Ein russischer Chemiker, mit Namen LOWITZ, machte bereits im Jahre 1789 die Mittheilung, durch Gefrierenlassen Essig concentrirt und durch fractionirte Destillation dieses concentrirten Essigs eine Säure dargestellt zu haben, welche in der Kälte krystallinisch erstarre. Im Jahre 1793 lehrte derselbe Chemiker die krystallinisch erstarrende Essigsäure, welche er Eisessig nannte, durch Destillation aus einem Gemisch von Natronacetat mit Kalibisulfat darstellen. Im Jahre 1800 schrieb er Kaliacetat und conc. Schwefelsäure zu demselben Zwecke vor. Später wurde die Darstellung aus Bleiacetat und Schwefelsäure versucht, jedoch erhielt die Darstellung, als das Natronacetat zu einem sehr billigen Preise in den Handel kam, aus Natronacetat unter Zersetzung mittelst conc. Schwefelsäure den Vorzug. Heute geschieht die Darstellung des Eisessigs in zweierlei Weise, entweder, und zwar am häufigsten, durch Abscheidung aus dem entwässerten Natronacetat durch conc. Schwefelsäure, oder aus einer Verbindung des Essigsäurehydrats mit Kaliacetat durch Erhitzen.

Darstellung des Essigsäurehydrats aus Natronacetat.

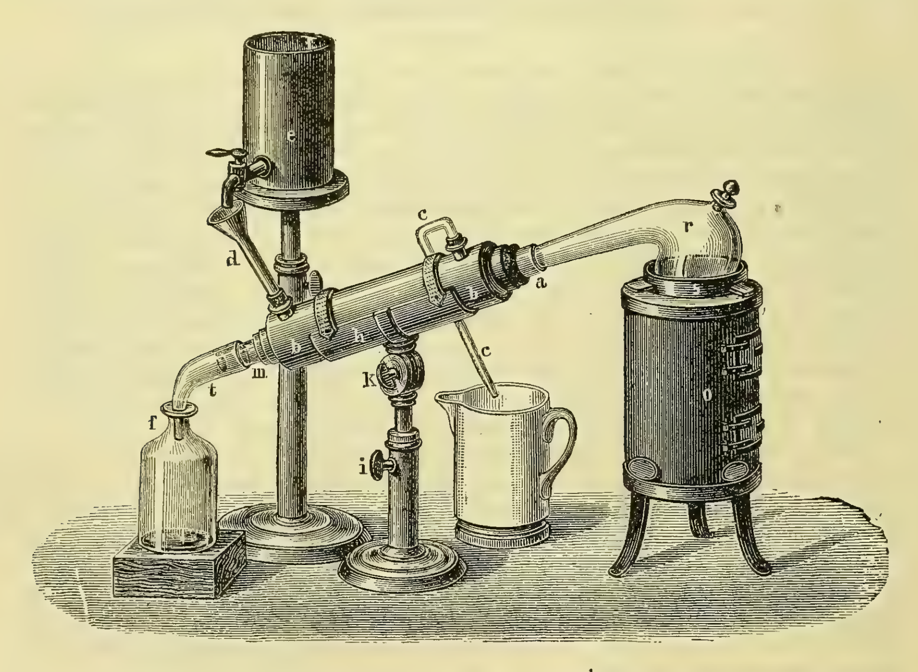
Die Darstellung des Essigsäurehydrats geschieht in chemischen Fabriken, diese Darstellung bietet aber so wenig Schwierigkeiten, dass sie auch, wenngleich mit keinem materiellen Vortheile, im pharmaceutischen Laboratorium vorgenommen werden kann. Wie erwähnt ist, bereitet man es am häufigsten aus dem essigsauren Natron und conc. Schwefelsäure. Diese Darstellung zerfällt in folgende drei Operationen, bestehend: 1. in der Entwässerung des Natronacetats; 2. in der Destillation eines Gemisches von 1 Aeq. entwässertem Natronacetat mit 2 Aeq. conc. Schwefelsäure, und 3. in der Reinigung und Rectification des ersten Destillats.

Das rohe Natronacetat ($NaO, C^4H^3O^3 + 6HO$ od. $NaO, \bar{A} + 6HO$), wie es im Handel unter dem Namen Rothsalz vorkommt, ist für den vorliegenden Zweck genügend rein. Es enthält 6 Aeq. (39,7 Proc.) Krystallwasser. Es von diesem Wasser zu befreien kann man auf zweierlei Weise verfahren. Man zerstösst es entweder zu einem groben Pulver und lässt es 1—2 Wochen an einem trocknen luftigen Orte verwittern, um es dann in einem Trockenofen oder der Wärme des kochenden Wassers völlig auszutrocknen. Schneller, nur etwas umständlicher ist das Austrocknen durch Schmelzung und Erhitzen in einem eisernen oder kupfernen Kessel ausführbar. Beim Erwärmen schmilzt das Natronacetat zuerst in seinem Krystallwasser. Erhitzt man weiter und rührt mit einem eisernen Spatel anhaltend um, so verdampft das ganze Wasser und

es hinterbleibt eine pulverige weisse Salzmasse, welche bis auf 240° weiter erhitzt wiederum schmilzt und nun völlig wasserfrei ist. Rührt man diese geschmolzene Salzmasse bis zum Erstarren um, so liefert sie eine pulverige glänzende asbestartige Masse, welche meist durch Staubtheile etwas grau gefärbt ist. Diese zweite Schmelzung oder totale Entwässerung ist bei der Darstellung im Grossen keine nothwendige Bedingung, da sich auch aus einem noch etwas Feuchtigkeit enthaltenden Salze durch fractionirte Destillation eine den Ansprüchen der Pharmakopöe genügende Säure abscheiden lässt. 10 Th. krystall. Natronacetat geben 6 Th. wasserfreies Salz, denn

$$NaO, \bar{A} + 6HO \qquad NaO, \bar{A} \qquad \text{kryst. Natronacetat} \qquad \text{wasserfr. Natronacetat.}$$
$$136 \quad : \quad 82 \quad = \quad 10 \text{ Th.} \quad : \quad 6{,}025 \text{ Thl.}$$

Da das rohe Natronacetat stets etwas feucht ist, so werden 10 Th. stets weniger als 6 Th. trocknes Salz ausgeben, und um von letzterem einen Theil für die Rectification des erten Essigsäuredestillats zu reserviren, nimmt man 11 Th. rohes Natronacetat zur Entwässerung.



Destillation aus einer Retorte mit Liebig'schem Kühler.

Das entwässerte Natronacetat wird durch ein grobes Sieb geschlagen und in eine tubulirte Retorte eingetragen, welche von einer Grösse ist, dass ihr Bauchraum zu $^2/_3$ mit dem Salze gefüllt wird. Die Retorte legt man in ein Sandbad, auf eine circa 0,6 Cm. dicke Sandschicht, verbindet sie direct mit einer Kolbenvorlage oder vermittelst einer Liebig'schen Kühlvorrichtung mit einer passenden Vorlage, und erwärmt sie bis auf circa 50° C., bevor man die conc. Schwefelsäure, von welcher auf 6 Th. trocknen Natronacetats 7 Th. erforderlich sind, aufgiesst. Diese Erwärmung ist nöthig, denn beim Aufgiessen der conc. Schwefelsäure auf das Natronacetat tritt eine freiwillige Erhitzung bis circa auf 130° ein. Dass ein so plötzlicher und bedeutender Temperaturwechsel ein Zerspringen oder Zerreissen der kalten Glasretorte sehr leicht herbeiführen kann, bedarf wohl keiner Erklärung.

Das Aufgiessen der conc. Schwefelsäure, welche hier durch eine käufliche arsenfreie Englische Schwefelsäure ersetzt wird, auf das trockne Natronacetat geschieht allmälich und zwar mit Hülfe eines Trichters mit engem Ausflussrohr. Eine mechanische Durchmischung der Säure mit dem Salze ist hier nicht ausführbar, man bahnt sie aber einiger Maassen dadurch an, dass man in der Oberfläche des eingeschütteten Salzes mittelst eines Glasstabes eine trichterförmige Vertiefung macht, in welche man zunächst die Säure einfliessen lässt. In Folge der aus der Einwirkung der Schwefelsäure hervorgehenden Temperaturerhöhung entwickeln sich sofort Essigsäuredämpfe, und während noch der letzte Rest der Schwefelsäure zufliesst, befindet sich die Destillation im vollen Gange, worin sie nach Verschluss des Retortentubulus mit einem Glasstopfen durch mässige Feuerung erhalten wird, bis das Abtropfen des Destillats in die kühlgehaltene Vorlage sich spärlich zeigt oder bis die Menge des Destillats annähernd $^2/_3$ des Gewichtes vom trocknen Natronacetat erreicht.

Zur Zersetzung von 6 Th. entwässertem Natronacetat sind 7 Thl. conc. Schwefelsäure oder des einfachen Schwefelsäurehydrats (SO^3, HO) erforderlich, denn die vollständige Abscheidung der Essigsäure aus 1 Aeq. Natronacetat bei der Temperatur des Kochpunktes der Essigsäure kann nur durch 2 Aeq. Schwefelsäure erreicht werden.

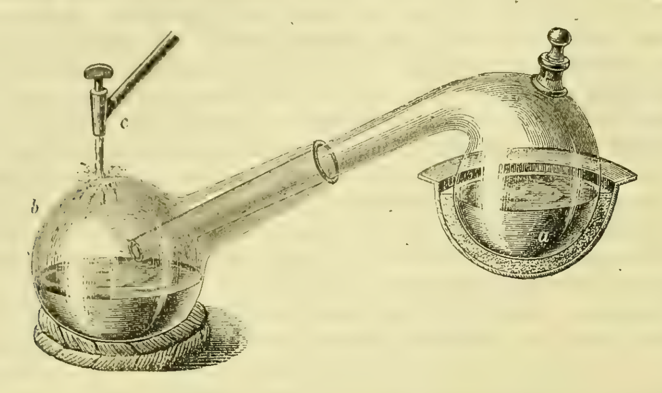
$NaO, \bar{A}$		$2(SO^3, HO)$		trocknes Natronacetat		conc. Schwefelsäure.
82	:	98	=	6 Th.	:	7,17

Da die Englische Schwefelsäure circa $^1/_2$ Aeq. Wasser mehr als das einfache Hydrat enthält und ihr Aequivalentgewicht zu 53,5 anzunehmen ist, so wären von derselben statt 7 Thl. nothwendig 7,83 Thl. zu nehmen. Ein kleiner Schwefelsäureüberschuss bleibt nicht ohne Einfluss auf eine bis zu ihrem Kochpunkte erhitzte Essigsäure, denn in der Siedhitze der Essigsäure entsteht unter Einwirkung von conc. Schwefelsäure Schwefligsäure und Kohlensäure neben kohlenstoffreichen (brenzlichen) Stoffen. Man greift nicht fehl, wenn man das Gewicht der engl. Schwefelsäure auf 7,5 Th. festsetzt.

Wenn einige Chemiker die völlige Abscheidung der Essigsäure durch 1 Aeq. Schwefelsäure angeblich erreichen, so sprechen sie nicht aus der Praxis und leben in der bei Mohr zuerst erwachten Illusion, dass die Essigsäure als eine sehr schwache Säure sich auch durch gleichviel Aeq. einer starken Säure deplaciren lassen müsse. Bei diesem Verhältnisse destillirt, wie das Experiment erweist, die Hälfte der Essigsäure in der Nähe der Temperatur ihres Kochpunktes über, die Austreibung der anderen Hälfte aus dem Acetat erfordert jedoch eine Temperaturerhöhung bis zu 180° C. und darüber. Bei einer solchen Hitze ist gegen das Ende der Destillation eine Zersetzung der Essigsäure durch die Schwefelsäure und die Reduction der Schwefelsäure zu Schwefligsäure eine natürliche Folge. Geschieht dagegen die Zersetzung eines Aeq. Natronacetats durch 2 Aeq. Schwefelsäure, so erfolgt nicht nur die Destillation leicht und bei einer Temperatur zwischen 120 und 130° C., das Destillat ist auch frei von secundären Producten, wie da sind Brenzliches und Schwefligsäure, vorausgesetzt, dass das Natronacetat von Staub und Schmutz ziemlich frei war.

Da die Essigsäuredämpfe schon durch geringe Abkühlung tropfbar flüssig werden, so sind in dieser Beziehung zwei Punkte bei der Destillation zu beobachten. Erstens genügt ein Kühlwasser von mittlerer Temperatur und zweitens überdeckt man die Retortenwölbung mit einer Papier- oder Papphaube, um die Abkühlung des Retortengewölbes durch die Luft zu mindern. Hat man der Retorte eine Kolbenvorlage gegeben, so ist eine Lutirung der Fuge überflüssig, wenn der Schnabel der Retorte bis in oder an den Bauch des Kolbens reicht und die Abkühlung des Kolbens eine continuirliche ist. Die Temperatur des

Kühlwassers darf nicht unter 12° C. herabgehen, denn bei einer niedrigeren Temperatur erstarrt das in die Vorlage Abtropfende leicht, in einer Liebig'schen Kühlvorrichtung kann sogar dadurch eine Verstopfung des Kühlrohres eintreten.



Tubulatretorte nebst Vorlage, im Sandbade stehend.

Die Mahnung an den Arbeiter, sich vor dem Aufathmen der den Lungen stets feindlichen Essigsäuredämpfe, so wie vor einem Spritzen des Essigsäurehydrats in die Augen, auf die Lippen etc. zu bewahren, möge nicht unbeachtet bleiben.

Destillationsgefässe.

Als Destillationsgefäss eignet sich nur die Retorte, denn die Dämpfe der Essigsäure sind schwer und erheben sich nur bei stärkerer Feuerung so weit, dass sie auch in ein auf einen Kolben gesetztes Dampfleitungsrohr aufsteigen. Daher ist die Destillation aus einem Kolben auch eine weit langsamere als aus einer Retorte, in welcher die Dämpfe in wenigen Cm. Entfernung von der Oberfläche der Destillationsmasse Gelegenheit finden, in die Vorlage nieder zu fliessen.

Vorsichtsmaassregel bei der Destillation.

Eine Vorsichtsmaassregel bei der Destillation der Essigsäure aus Natronacetat verdient Erwähnung, obgleich sie nur bei der Darstellung im Grossen am Platze ist. Enthält nämlich das Natronacetat kleine Mengen Natronformiat (ameisensaures Natron), so kann beim Aufgiessen der Schwefelsäure oder im Anfange der Destillation eine Explosion entstehen, wie sie auch schon öfter vorgekommen ist. Die frei gemachte Ameisensäure wird durch die conc. Schwefelsäure nämlich plötzlich in Wasser und Kohlenoxydgas zerlegt. Zur Prüfung auf Ameisensäure versetzt man etwas von der mit Schwefelsäure sauer gemachten Natronacetatlösung mit Silbernitrat und erhitzt bis zum Aufkochen, wo bei Gegenwart von Ameisensäure eine Ausscheidung schwarzen Silbermetalls stattfindet.

Darstellung des Essigsäurehydrats aus dem sauren Kaliacetat.

Die zweite Darstellungsmethode, von Melsens zuerst eingeführt, ist jedoch nur für den Fabrikbetrieb brauchbar, wo sich die Destillationsapparate in ihrer Construction dem Hager'schen Dunstsammler nähern. Die erste Destillation lässt sich bequem aus kupfernen Gefässen bewerkstelligen, die Rectification muss in gläsernen Gefässen oder aus Glasretorten geschehen. Wie die Schwefelsäure hat auch die Essigsäure die Eigenthümlichkeit mit Kali oder Natron saure Verbindungen einzugehen. Die Verbindung mit Kali ist eine weit festere als die mit Natron, denn sie wird nur beim Erhitzen um 40—50° C. über den Kochpunkt des Essigsäurehydrats gelockert, und die Abscheidung des Essigsäurehydrats von dem Kaliacetat ist erst bei 290° eine vollständige. Die Abscheidung durch Destillation bei so hoher Temperatur bleibt auf die elementare Constitution der Essigsäure ohne Einfluss, denn der Essigsäuredampf kann selbst durch glühende Porzellanrohre geleitet werden, ohne dass er dadurch eine Zersetzung erleidet.

Kaliacetat wird in einer gereinigten käuflichen Holzessigsäure gelöst, welche mindestens 30 Proc. anhydrische Essigsäure enthält, die Lösung in eine Retorte oder in ein kupfernes,

in ein Sandbad gestelltes Gefäss mit aufgesetzter Kühlvorrichtung gegeben, zuerst durch Erhitzen bis zu 120° von der schwächeren Säure durch Destillation befreit und durch längeres Erhalten dieser Temperatur wasserfrei gemacht. Dann erhitzt man auf 200° und darüber, jedoch nicht über 290°, zwischen welchen Temperaturen ein unreines Essigsäurehydrat übergeht, welches durch Rectification in reine Essigsäure verwandelt wird.

Rectification des Essigsäure-destillats.

Die Rectification des Essigsäuredestillats ist eine nicht zu umgehende Nothwendigkeit, denn das Natronacetat ist selten frei von Chlornatrium und giebt dadurch Veranlassung zu einer Verunreinigung mit Chlorwasserstoff (Salzsäure), es ist auch gewöhnlich durch Staub und andere aus der Verpackung herrührende Beimischungen verunreinigt, welche Stoffe zu der Bildung von brenzlichen Verunreinigungen und von Schwefligsäure in naher Beziehung stehen, endlich stäubt es beim Einfüllen in die Retorte in den Schnabel derselben über. Die Anwesenheit der Salzsäure entdeckt man durch Silbernitratlösung in der mit Wasser verdünnten Essigsäure, diejenige des Brenzlichen durch Kalihypermanganat. In einen Reagircylinder verdünnt man circa 3 CC. der Essigsäure mit einem zweifachen Volum destill. Wasser und tingirt mit einigen Tropfen der Kalihypermanganatlösung, so dass die Flüssigkeit noch Durchsichtigkeit bewahrt, und stellt genau 20 Minuten bei Seite. Hat in dieser Zeit die violettrothe Farbe nicht einer braunen Färbung oder einer Entfärbung Platz gemacht, so ist die Gegenwart des Brenzlichen kaum anzunehmen. Fiel die Prüfung auf brenzliche Stoffe verneinend aus, so ist auch Schwefligsäure nicht vorhanden. Das Destillat versetzt man nun, wenn es salzsäurehaltig ist, ungefähr mit 1/40 seines Gewichtes oder auf 1 Liter mit 25 Gm. entwässerten Natronacetats, und wenn es auch noch Schwefligsäure und brenzliche Stoffe enthält, mit so viel Kalibichromat, welches zu einem feinen Pulver zerrieben ist, dass nach der Lösung dieses rothen Chromats die Flüssigkeit schwach gelblich tingirt erscheint. Circa 2 Gm. Kalibichromat werden auf 1 Liter des Destillats genügen. Die Chromsäure dieses Salzes giebt ihren Sauerstoff theils an die Schwefligsäure ab, diese in Schwefelsäure verwandelnd, als auch an die brenzlichen Producte, dieselben in weniger flüchtige und auch gasige Verbindungen umsetzend. Da letzterer Process zu seiner Vollendung eine gewisse Zeitdauer in Anspruch nimmt, so stellt man die mit diesem Reagens versetzte Mischung einen halben bis ganzen Tag bei Seite und schüttelt bisweilen um. Das in dieser Weise behandelte Destillat giesst man mit Hilfe eines Trichters in eine Tubulatretorte und destillirt beinahe bis zur Trockene oder bis auf einen Rückstand, welcher ungefähr soviel CC. beträgt, als Gramme Natronacetat und Kalichromat verwendet wurden. Das zuerst Uebergehende, ungefähr 1/5 der Essigsäure ist gewöhnlich wasserhaltiger als das darauf folgende und wird abgesondert aufgefangen. Das folgende Destillat ist entweder Essigsäurehydrat oder entspricht der Anforderung der Pharmakopöe, dass nämlich 10 Theile vermögen 1 Theil Citronenöl zu lösen.

Darstellung des Eisessigs.

Soll das Destillat in Eisessig, d. h. in ein Essigsäurehydrat verwandelt werden, welches bei 13—16° Wärme krystallinisch erstarrt, so setzt man es in einer Flasche, unter bisweiliger höchst sanfter Erschütterung an einen kalten Ort, wo es sich langsam auf eine Temperatur von 1° Wärme abkühlen kann. Es tritt dann ein Zeitpunkt ein, wo der grösste Theil der Säure krystallinisch erstarrt, von welchem man den flüssigen, mehr Wasser haltenden Theil durch Decanthation sondert.

Destillations-rückstand.

Die Darstellung des Eisessigs im pharm. Laboratorium bietet keinen materiellen Vortheil, man kauft ihn billiger im Handel. Der Retortenrückstand, welcher aus Natronbisulfat besteht und mit warmem Wasser und durch Erhitzen in Lösung gebracht wird, hat keinen weiteren Werth, als mit Gyps und Carbolsäure zur Desinfection der Dunggruben benutzt zu werden.

Aetiologie der Essigsäuredarstellung.

Wenn auf 1 Aeq. des entwässerten Natronacetats ($NaO, C^4H^3O^3$) 2 Aeq. Schwefelsäure (HO, SO^3) einwirken, so genügt letztere ihrem Bestreben, mit dem Natron eine zweifachsaure Verbindung einzugehen, Natronbisulfat oder doppeltschwefelsaures Natron ($NaO, HO, 2SO^3$ od. $NaO, SO^3 + HO, SO^3$) zu bilden, und das dadurch vom Natron (Natriumoxyd) abgeschiedene Essigsäureanhydrid ($C^4H^3O^3$) verbindet sich im Status des Freiwerdens mit 1 Aeq. Wasser (HO) aus dem an Natriumoxyd getretenen Aeq. Schwefelsäure, damit Essigsäurehydrat ($HO, C^4H^3O^3$) darstellend, welches aus der bis auf 120° C. erhitzten Masse abdestillirt.

$$\begin{array}{lllll} & C^4H^3O^3 & + HO & & \text{(Destillat)} \\ \hline NaO, & C^4H^3O^3 \text{ und} & HO, SO^3 & \text{und } HO, SO^3 & \text{(Retortenfüllung)} \\ NaO, & & SO^3 & + HO, SO^3 & \text{(Destill. Rückstand)} \end{array}$$

Die moderne Chemie stellt in Stelle dieses Schemas folgendes auf:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2} \text{ geben } \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O} \text{ und } \underset{\text{Natriumbisulfat}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Na\,H \end{matrix}\right\} O_2}$$

Die verunreinigende Schwefligsäure (SO^2) wird auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure des Kalibichromats zu Schwefelsäure (SO^3) oxydirt und die Chromsäure zu Chromoxyd (Cr^2O^3) reducirt, denn

$$\underset{\text{2 Aeq. Chromsäure}}{2\,CrO^3} \text{ und } \underset{\text{3 Aeq. Schwefligsäure}}{3\,SO^2} \text{ geben } \underset{\text{Neutrales Chromoxydsulfat}}{Cr^2O^3, 3\,SO^3}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie

$$\underset{\text{2 At. Chromsäureanhydrid}}{2\,CrO_3} \text{ und } \underset{\text{3 At. Schwefligsäureanhydrid}}{3\,SO_2} \text{ geben } \underset{\text{Maximum-Chromsulfat}}{\left.\begin{matrix} (SO_2'')^3 \\ Cr_2^{VI} \end{matrix}\right\} O_6}$$

Die verunreinigende Salzsäure (H Cl) wird durch Natronacetat aufgenommen unter Bildung von Chlornatrium und Freiwerden einer der Salzsäure-Menge aequivalenten Menge Essigsäure.

$$\underset{\text{Natronacetat}}{NaO, C^4H^3O^3} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} \text{ geben } \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} \text{ und } \underset{\text{Essigsäurehydrat}}{C^4H^3O^3 + HO}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} \text{ geben } \underset{\text{Chlornatrium}}{\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}} \text{ und } \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Eigenschaften der offic. conc. Essigsäure.

Die officinelle concentrirte Essigsäure ist ein Essigsäurehydrat, welches bis zu 2 Proc. freies Wasser enthält und die Eigenschaft besitzt, 1/10 seines Gewichtes Citronenöl klar zu lösen. Bei einem Gehalt von 2,5 Proc. Wasser ist das Essigsäurehydrat zu dem Punkte gelangt, wo es noch 1/10 Citronenöl löst, bei einem Gehalt von 2,6 Proc. ist die Lösung anfangs schon nicht mehr vollständig klar. Wegen dieses geringen Wassergehaltes erstarrt die Essigsäure erst unter 5° Wärme. Sie bildet bei mittlerer Temperatur eine klare farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruche und ätzend saurem Geschmacke. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, bildet in ammoniakalischer Luft Nebel, verdunstet an der Luft, entwickelt beim Erwärmen brennbaren Dampf und kocht bei ungefähr 116°. Ihr spec. Gew. ist 1,060—1,063 bei 17,5° C. Sie giebt mit Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, auch mit vielen ätherischen Oelen klare Mischungen, ist aber nicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Ferner löst sie Kampfer, Harze, fette Oele, flüchtige Oele, Colloxylin, Farbstoffe, Proteïnsubstanzen (Fibrin, coagulirtes Albumin), Zucker etc. Auf die Haut gebracht zerstört sie das Zellgewebe und erzeugt schmerzhafte Brandblasen.

Das Essigsäurehydrat ($HO, C^4H^3O^3$) ist bei mittlerer Temperatur eine der officinellen conc. Essigsäure ähnliche Flüssigkeit, welche aber schon bei 16° C. zu einer krystallinischen langfaserigen Masse erstarrt. Der Siedepunkt liegt bei 117,3° (bei 760 Mm. Barometerst.), das spec. Gew. ist bei 15° C. 1,055, bei 20° C. 1,050. Die Mischung mit Wasser erniedrigt das spec. Gew. nicht dem Maasse der Verdünnung entsprechend, sondern es steigt bei einem Wassergehalt bis zu 20 Proc. und fällt dann bei Gehalt von mehr als 20 Proc. Wasser.

Oudemanns giebt folgende Tabelle der spec. Gew. des Essigsäurehydrats ($C^4H^3O^3 + HO$) mit verschiedenem Wassergehalt bei 12°, 15° und 20° C. Durch Multiplication der Gewichtsmenge Essigsäurehydrat mit 0,85 erfährt man das entsprechende Gewicht der anhydrischen Säure.

Procente Essigsäurehydrat	Specif. Gewicht bei 12°	15°	20°	Procente Essigsäurehydrat	Specif. Gewicht bei 12°	15°	20°	Procente Essigsäurehydrat	Specif. Gewicht bei 12°	15°	20°
0	0.9995	0.9992	0.9983	34	1.0477	1.0459	1.0426	68	1.0753	1.0725	1.0679
1	1.0011	1.0007	0.9997	35	1.0489	1.0470	1.0437	69	1.0757	1.0729	1.0683
2	1.0026	1.0022	1.0012	36	1.0500	1.0481	1.0448	70	1.0761	1.0733	1.0686
3	1.0042	1.0037	1.0026	37	1.0511	1.0492	1.0458	71	1.0765	1.0737	1.0689
4	1.0057	1.0052	1.0041	38	1.0522	1.0502	1.0468	72	1.0768	1.0740	1.0691
5	1.0073	1.0067	1.0055	39	1.0533	1.0513	1.0478	73	1.0771	1.0742	1.0693
6	1.0089	1.0083	1.0069	40	1.0543	1.0523	1.0488	74	1.0773	1.0744	1.0695
7	1.0105	1.0098	1.0084	41	1.0553	1.0533	1.0498	75	1.0775	1.0746	1.0697
8	1.0120	1.0113	1.0098	42	1.0564	1.0543	1.0507	76	1.0777	1.0747	1.0699
9	1.0136	1.0127	1.0112	43	1.0574	1.0552	1.0516	77	1.0778	1.0748	1.0700
10	1.0151	1.0142	1.0126	44	1.0583	1.0562	1.0525	78	1.0778	1.0748	1.0700
11	1.0166	1.0157	1.0140	45	1.0593	1.0571	1.0534	79	1.0778	1.0748	1.0700
12	1.0181	1.0171	1.0154	46	1.0602	1.0580	1.0543	80	1.0778	1.0748	1.0699
13	1.0196	1.0185	1.0168	47	1.0612	1.0589	1.0551	81	1.0777	1.0747	1.0698
14	1.0210	1.0200	1.0181	48	1.0621	1.0598	1.0559	82	1.0776	1.0746	1.0696
15	1.0225	1.0214	1.0195	49	1.0629	1.0607	1.0567	83	1.0775	1.0744	1.0694
16	1.0240	1.0228	1.0208	50	1.0638	1.0615	1.0575	84	1.0773	1.0742	1.0691
17	1.0254	1.0242	1.0222	51	1.0647	1.0623	1.0583	85	1.0770	1.0739	1.0688
18	1.0268	1.0256	1.0235	52	1.0655	1.0631	1.0590	86	1.0767	1.0736	1.0684
19	1.0283	1.0270	1.0248	53	1.0663	1.0638	1.0597	87	1.0763	1.0731	1.0679
20	1.0297	1.0284	1.0261	54	1.0671	1.0646	1.0604	88	1.0758	1.0726	1.0674
21	1.0311	1.0298	1.0274	55	1.0678	1.0653	1.0611	89	1.0752	1.0720	1.0668
22	1.0325	1.0311	1.0287	56	1.0685	1.0660	1.0618	90	1.0745	1.0713	1.0660
23	1.0338	1.0324	1.0299	57	1.0692	1.0666	1.0624	91	1.0737	1.0705	1.0652
24	1.0352	1.0337	1.0312	58	1.0698	1.0673	1.0630	92	1.0728	1.0696	1.0643
25	1.0365	1.0350	1.0324	59	1.0705	1.0679	1.0636	93	1.0718	1.0686	1.0632
26	1.0378	1.0363	1.0336	60	1.0711	1.0685	1.0642	94	1.0706	1.0674	1.0620
27	1.0391	1.0375	1.0348	61	1.0717	1.0691	1.0648	95	1.0692	1.0660	1.0606
28	1.0404	1.0388	1.0360	62	1.0723	1.0697	1.0653	96		1.0644	1.0589
29	1.0417	1.0400	1.0372	63	1.0729	1.0702	1.0658	97		1.0625	1.0570
30	1.0429	1.0412	1.0383	64	1.0734	1.0707	1.0663	98		1.0604	1.0549
31	1.0441	1.0424	1.0394	65	1.0739	1.0712	1.0667	99		1.0580	1.0525
32	1.0454	1.0436	1.0405	66	1.0744	1.0717	1.0671	100		1.0553	1.0497
33	1.0466	1.0447	1.0416	67	1.0749	1.0721	1.0675				

HAGER hat in seinen *Adjumenta varia* (1860 und 1866) folgende auf den Gehalt an anhydrischer Säure ($C^4H^3O^3$) berechnete Gehaltstabelle angegeben, welche von der OUDEMANNS'schen nur unwesentlich differirt.

TABELLE

über den Essigsäureanhydridgehalt der Essigsäure von verschiedenem specifischen Gewicht. Temp. 17,5°.

Proc. Essigsäureanhydr.	Spec. Gewicht	Proc. Essigsäureanhydr.	Spec. Gewicht	Proc. Essigsäureanhydr.	Spec. Gewicht	Proc. Essigsäureanhydr.	Spec. Gewicht	Proc. Essigsäureanhydr.	Spec. Gewicht
85	1.0584	67	1.0744	49	1.0673	31	1.0487	13	1.0218
84	1.0608	66	1.0742	48	1.0664	30	1.0474	12	1.0201
83	1.0623	65	1.0740	47	1.0656	29	1.0459	11	1.0184
82	1.0637	64	1.0738	46	1.0647	28	1.0444	10	1.0168
81	1.0651	63	1.0735	45	1.0638	27	1.0429	9	1.0152
80	1.0665	62	1.0732	44	1.0629	26	1.0414	8	1.0135
79	1.0685	61	1.0728	43	1.0619	25	1.0399	7	1.0120
78	1.0700	60	1.0725	42	1.0608	24	1.0379	6	1.0102
77	1.0713	59	1.0721	41	1.0598	23	1.0364	5	1.0086
76	1.0720	58	1.0718	40	1.0587	22	1.0350	4	1.0068
75	1.0728	57	1.0714	39	1.0577	21	1.0336	3	1.0051
74	1.0734	56	1.0710	38	1.0566	20	1.0321	2	1.0034
73	1.0738	55	1.0706	37	1.0556	19	1.0307	1	1.0017
72	1.0742	54	1.0702	36	1.0545	18	1.0292	0.5	1.0008
71	1.0745	53	1.0697	35	1.0535	17	1.0277	0.0	1.0000
70	1.0747	52	1.0692	34	1.0525	16	1.0262		
69	1.0746	51	1.0686	33	1.0513	15	1.0248		
68	1.0745	50	1.0680	32	1.0501	14	1.0234		

Bei Zu- und Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Essigsäure

von 82—85 Proc. um 0,0012		von 30—34 Proc. um 0,0007
„ 50—81 „ „ 0,0010		„ 20—29 „ „ 0,0006
„ 45—49 „ „ 0,0009		„ 15—19 „ „ 0,0005
„ 35—44 „ „ 0,0008		„ 7—14 „ „ 0,0014

von 3—6 Proc. um 0,0003.

Theorie der Constitution und Bildung der Essigsäure.

Die empirische Formel der Essigsäure (O = 8) ist $C^4H^3O^3$, die des Hydrats $C^4H^3O^3 + HO$ oder $C^4H^4O^4$. Ueber die Bildung oder Entstehung der Essigsäure siehe unter *Acetum*, S. 3. Die ältere Radicaltheorie hielt sie für ein Oxyd des Radicals Acetyl (C^4H^3), die spätere Theorie von den sauerstoffhaltigen Radicalen für das Oxydhydrat des (die Rolle eines Nichtmetalls spielenden) Radicals Acetyl ($C^4H^3O^2$). Die Typentheorie leitete die Constitution der Säure von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ ab, die Acetate als Derivate betrachtend, welche in Stelle des typischen Wasserstoffs Metall enthalten. Die Essigsäure ist demnach = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ oder O = 16 genommen = $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, das Essigsäureanhydrid = $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$. — Die Essigsäure, eine 1atomige Säure, ist abzuleiten aus einem Alkohol gleicher Atomigkeit, dem Aethylalkohol (Weingeist, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$), aus welchem

sie auch in der That durch Oxydation entsteht, z. B. unter Vermittelung von Platinschwarz in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft oder durch irgend ein anderes Oxydationsmittel, indem in Stelle von H_2 dann O tritt.

C_2H_6O	und	O_2	geben	$C_2H_4O_2$	und	H_2O
Aethylalkohol		Sauerstoff		Essigsäure		Wasser

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2 \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Sie entsteht ferner aus dem Acetaldehyd (Essigsäurealdehyd, C_2H_4O), wenn dieser deshydrogenisirte Aethylalkohl O fixirt:

$2\,C_2H_4O$	und	O_2	geben	$2\,C_2H_4O_2$
Aldehyd		Sauerstoff		Essigsäure

$$2\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ O'' \\ H \end{matrix}\right.\right) \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \text{geben} \quad 2\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.\right)$$

Sie entsteht ferner bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Trichloressigsäure:

Trichloressigsäure		Wasserstoff		Chlorwasserstoff		Essigsäure

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cl_3 \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right) \quad \text{geben} \quad 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$$

Aufbewahrung der Essigsäure.

Die concentrirte Essigsäure verdampft einerseits auch bei gewöhnlicher Temperatur, andererseits nimmt sie aus der Luft nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Ammon (das nie in der Atmosphäre, besonders in bewohnten Räumen fehlt) auf. Da sie aus Korken ferner Gerbsäure auszieht, so erfordert sie zu ihrer Aufbewahrung Glasflaschen mit gut eingeriebenen Glasstopfen und einen Aufbewahrungsort, dessen Temperatur die mittlere Tageswärme nicht überschreitet.

Prüfung des Essigsäuregehalts.

Die Prüfung der officinellen conc. Essigsäure erstreckt sich zunächst auf die Eigenschaft, 1/10 ihres Gewichtes Citronenöl zu lösen. Es genügt hier, da die Wägung nur eine Materialverschwendung wäre, die Tröpfelung. Man giebt 4 Tropf. (0,1 Gm.) Citronenöl in ein Reagirgläschen und dazu 36 Tropfen (circa 1 Gm.) der Essigsäure. Man sehe nur darauf, dass sich die Tropfen beider Flüssigkeiten ziemlich gleich sind. Durch Zumischung von absolutem Weingeist kann auch eine schwächere Säure die Eigenschaft, 1/10 ihres Gewichtes Citronenöl zu lösen, erlangen, es ist daher die Bestimmung ihres Säuregehaltes, der ungefähr 98 Proc. oder mindestens 97,5 Proc. Säurehydrat beträgt, die richtigere Prüfung. Man giebt in ein Becherglas 10 Gramm der Säure, verdünnt ungefähr mit einem 3fachen Vol. Wasser, tingirt mit Lackmus und setzt 27 Gm. 10proc. Aetzammon dazu. Es darf dadurch die rothe Farbe der Flüssigkeit nach der Mischung nicht verändert sein. Um den Essigsäurehydratgehalt genau und volummetrisch zu messen, wägt man 6 Gm. der Säure in ein Becherglas, tingirt mit Lackmus und lässt von einer Normal-Ammon- oder Normal-Kaliflüssigkeit bis zum Auftreten der blauen Lackmusfarbe hinzutreten. Die dazu verbrauchten CC. Normalalkali ergeben die Zahl des Essigsäurehydratprocentgehaltes.

Prüfung auf Reinheit.

Circa 30 Tropfen der Essigsäure in einem blanken Platinschälchen verdampft, dürfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher besteht in Salzen fixer Basen; ist er kohlig, so kann eine Verfälschung mit Zucker vorliegen. Chlorwasserstoff erkennt man an dem weissen käsigen Niederschlag oder der weissen Trübung, welche auf Zusatz eines Tropfens Silbernitrat zu einigen CC. der mit destill. Wasser verdünnten Säure entsteht. — Verunreinigende Metalloxyde,

wie des Kupfers, Bleies, Zinks, Eisens, ergeben sich durch eine Färbung oder Fällung der mit Ammon übersättigten Essigsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. — Schwefligsäure in kleinster Spur wird an der Schwärzung oder Bräunung des mit Bleiacetatlösung befeuchteten Pergamentpapierstreifens erkannt, welcher mittelst eines gespaltenen Korkes auf einen langen Reagircylinder, in welchen circa 2 CC. der Essigsäure, ebensoviel verd. Schwefelsäure und circa 5 CC. Wasser nebst einem Stückchen reinen Zinks gegeben sind, gesetzt ist. — Ist Schwefligsäure nicht gegenwärtig und man ersetzt in einem gleichen Versuche das Bleiacetatpapier durch ein Papier mit Silbernitratlösung bestrichen, so wird eine Schwärzung dieses Papiers (welche auch nicht durch dünne Cyankaliumlösung alsbald verschwindet) die Verunreinigung mit Kakodyl (Arsendimethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$) anzeigen. Vergleiche auch die Prüfung auf Arsen neben Schwefligsäure unter *Acidum hydrochloricum*. — Die aus den beiden vorhergehenden Versuchen erhaltene zinkhaltige Lösung, mit Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, ergiebt durch einen käsigen weissen Niederschlag die Gegenwart von Chloressigsäure, vorausgesetzt, dass eine Verunreinigung mit freier Salzsäure überhaupt nicht vorhanden war. — Brenzliche Producte oder Empyreuma, sowie Aceton sind gewöhnlich auch nicht vorhanden, wenn die Verunreinigung mit Schwefligsäure fehlt. Die mit einem gleichen Volum dest. Wasser verdünnte Essigsäure wird mit einigen Tropfen Kalihypermanganatlösung schwach tingirt, und 20—30 Minuten bei Seite gestellt. Wenn in dieser Zeit keine Farbenveränderung eingetreten ist, so kann das Empyreuma als abwesend angesehen werden; oder man übersättigt etwas der Essigsäure mit Natroncarbonat, wo dann der brenzliche Geruch deutlich wahrnehmbar wird. Enthält die Säure viel Aceton, so sammelt sich dieses beim letzten Versuch nach der Uebersättigung auf der Oberfläche der Flüssigkeit. — Eine Verfälschung mit Zucker oder Glycerin, um das spec. Gew. einer wässrigen leichteren Säure zu vermehren, sind beobachtet. Zucker lässt sich an dem kohligen Rückstand beim Verdampfen der Säure auf Platin oder nach der Runge'schen Methode (S. 9) erkennen. Glycerin dagegen bleibt im Rückstande, wenn man die Säure in flacher Schale im Wasserbade abdunstet. Beide Verunreinigungen zersetzen übrigens Kalihypermanganat.

Prüfung der Essigsäure nach dem Wortlaut der Ph.

Die Pharmakopöe verlangt eine Indifferenz der Essigsäure 1) gegen Kalihypermanganat (Abwesenheit von brenzlichen Stoffen und Schwefligsäure), 2) gegen Chlorbaryum (Abw. von Schwefelsäure), 3) gegen Silbernitrat (Abw. von Salzsäure), 4) gegen Schwefelwasserstoff (Abw. metallischer Verunreinigungen). Die Essigsäure im völlig reinen Zustande zersetzt Kalihypermanganat nicht, aber auch die mit Spuren Schwefligsäure und brenzlichen Stoffen verunreinigte zeigt bei gewöhnlicher Temperatur oft bis zu mehreren Stunden Indifferenz, die Reaction vollzieht sich aber schnell, wenn man bis auf 50—60° C. erwärmt. Dieses Erwärmen ist jedoch zu unterlassen, da im Handel eine Essigsäure, welche sich hierbei als völlig rein erweist, eine sehr seltene Waare ist. Es genügt also, die mit Kalihypermanganat schwach tingirte Säure circa 20 Minuten bei Seite zu stellen und am Schlusse dieser Zeit den Eintritt oder Nichteintritt der Reaction zu constatiren.

Gebrauch u. Anwendung der conc. Essigsäure.

Die pharmaceutische Verwendung der Essigsäure besteht in der Bereitung des *Acidum aceticum aromaticum* und der Darstellung einiger Acetate. Sehr selten wird sie von den Aerzten als Vesicatorium, indem man Fliesspapier, Leinwand oder Charpie damit durchfeuchtet und auf die Haut legt oder die Haut damit einreibt, benutzt (*Vésicatoire de Beauvoisin*), oder als Aetzmittel bei frischen Schankern, wo sie jedoch sehr schmerzhaft wirkt. Als Aetzmittel bei Warzen

und Hühneraugen ist sie mit einem halben Vol. Wasser zu verdünnen. In subcutanen Injectionen (bei Cancroiden, Carcinomen etc.) ist sie mindestens mit 5 Th. Wasser zu verdünnen (wegen der gefährlichen Einwirkung auf das Blut). Zu den meisten anderen therapeutischen Verwendungen und Räucherungen reicht die verdünnte Essigsäure (*Acidum aceticum dilutum*) aus. — Olfactorien oder Riechfläschchen mit Essigsäure sind Fläschchen, welche mit kleinen Krystallen oder contundirtem Kalisulfat oder mit Asbest, mit Essigsäure befeuchtet, gefüllt sind. Im Uebrigen sind die Einathmungen der Essigsäuredämpfe den Lungen, überhaupt der Gesundheit nichts weniger denn zuträglich, und sollte man, wo es nur immer sein kann, von den Essigsäureolfactorien abrathen. — Technische Verwendung findet die Essigsäure in der Photographie.

Acidum aceticum aromaticum.

Gewürzhafte Essigsäure. Acĭdum acetĭcum aromatĭcum.
Vinaigre aromatique anglais.

Nimm: Gewürznelkenöl neun (9) Theile, Lavendelöl, Citronenöl, von jedem sechs (6) Theile, Bergamottöl, Thymianöl, von jedem drei (3) Theile, Zimmtkassienöl einen (1) Theil. Unter Schütteln werden sie gelöst in Essigsäure fünfundzwanzig (25) Theilen.

Sie sei klar, von gelbbräunlicher Farbe.

Die aromatische Essigsäure wurde vor mehreren Decennien zuerst in England in Anwendung gebracht, war aber von rother Farbe und zwar mit Cochenille gefärbt. Bei uns in Deutschland ist sie kaum noch im Gebrauch, in Frankreich dagegen sehr beliebt. Die *Flacons de poche* der Franzosen sind kleine flaschenartige Glasgefässe mit Glasstopfen, gefüllt mit grob gepulvertem Kalisulfat, von welchem das feine Pulver sorgsam abgesiebt ist, und getränkt mit einer der obigen Vorschrift ziemlich entsprechenden Mischung. Das in früherer Zeit beliebte Westendorf'sche Salz war eine Mischung von Kaliacetat mit Natronbisulfat oder grob gepulvertes Kalisulfat getränkt mit Eisessig.

In der obigen aus der Ph. Germ. entnommenen Vorschrift ist die Gewichtsmenge der ätherischen Oele der Essigsäure gegenüber auffallend gross, und da die concentrirte Essigsäure nur so stark sein soll, dass 10 Th. der Säure 1 Th. Citronenöl lösen, kann man mit Recht die Löslichkeit von 6 Th. Citronenöl in 25 Th. einer solchen Essigsäure bezweifeln. In einem Essigsäurehydrat, welches 1,5 Proc. freies Wasser enthält, findet allerdings die Lösung obiger Mengen ätherischer Oele in dem angegebenen Verhältnisse statt und zwar durch die bedeutende Menge Gewürznelkenöl, welches als leichtlösliches Oel die Auflösung der schwerer löslichen Oele vermittelt. Uebrigens giebt eine Essigsäure, welche nur $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Citronenöl aufzulösen vermag, also ein Essigsäurehydrat mit 2,5 Proc. freiem Wasser, in obiger Mischung eine etwas trübe Lösung.

Die gewürzhafte Essigsäure wird als reizendes und erregendes Riechmittel bei Ohnmacht, Migräne, Kopfschmerz, besonders aber als Spreng- und Räuchermittel zur Verdeckung widerlicher Gerüche in Krankenzimmern etc. gebraucht.

Acidum aceticum dilutum.

Verdünnte Essigsäure. Acĭdum acetĭcum dilūtum. Acētum concentrātum. *Vinaigre radical Ph. Gall. Acetic acid Ph. Brit.*

Eine klare farblose Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack und saurem, reizendem, keineswegs brenzlichem Geruch, von 1,040 specifisch. Gewicht. Tausend (1000) Theile sollen genügen zweihundertfünfundsechzig (265) Theile wasserfreien kohlensauren Natrons zu sättigen, was dreissig (30) Theilen Essigsäure in hundert (100) Theilen entspricht.

Gegen Reagentien verhalte sie sich wie die Essigsäure.

In den früheren Pharmakopöen der deutschen Länder war zur Darstellung dieser verdünnten Essigsäure eine Vorschrift gegeben, nach welcher 1 Aequivalent krystallisirten Natronacetats mit $1^3/_4$ oder besser mit 2 Aeq. conc. Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen wurde und man das Destillat mit Wasser bis auf den vorgeschriebenen Säuregehalt verdünnte. Es entsprach den heutigen Verhältnissen, dass man eine solche Vorschrift ganz überging, denn im Handel erhält man wasserhaltige Essigsäuren mit 56—58 Proc. Säurehydratgehalt, von welchen man diejenige mit der Bezeichnung »*purissimum sine empyreumate*« mit destillirtem Wasser bis zu einem Essigsäurehydratgehalt von 30 Proc. verdünnt. Der Gehalt der Waare ist natürlich vorher genau festzustellen, und zwar ganz in der Weise, wie S. 7 unter *Acetum* angegeben ist. Man wendet zur Bestimmung 6 Gramm an und titrirt entweder mit Normalammon oder der stathmetischen Ammonflüssigkeit. Die Zahl der verbrauchten CC. oder Gramme dieser Flüssigkeiten geben den Procentgehalt an Essigsäurehydrat an. Hätte man z. B. 58 Proc. gefunden, so wären 2000 Gm. der Säure

$$30 : 58 = 2000 : 3866{,}6$$

bis auf 3866 Gm. oder mit (3866—2000=) 1866 Gm. destill. Wasser zu verdünnen, um eine 30procentige Säure herzustellen.

Die Prüfung jener käuflichen Säure in Betreff der Reinheit geschieht in ähnlicher Weise wie S. 29 und 30 von der Essigsäure angegeben ist.

Die verdünnte Essigsäure findet in der Therapie kaum Anwendung, es wäre denn zu Zwecken, wo auch die conc. Essigsäure benutzt wird. Im Handverkauf giebt man sie ab, wenn Essigsäure als Riechmittel oder als Reizmittel gegen Hühneraugen, Warzen etc. gefordert wird. Unter dem Namen Acetine ist sie mit etwas Rosanilin tingirt als Geheimmittel gegen Hühneraugen vorgekommen. Hauptsächlich hat sie eine pharmaceutische Anwendung und zwar zur Darstellung von *Acetum aromaticum*, *Acetum purum*, *Liquor Ammonii acetici*, *Liquor Kali acetici* und einiger anderer Acetate.

Acidum arsenicosum.

Arsenige Säure. Weisser Arsenik. Arsenigsäure. Acĭdum arseniōsum. Arsenĭcum album. *Acide arsénieux. Arsenious acid. White Arsenic.*

Zum medicinischen Gebrauch darf sie nur in weisslichen, mehr oder weniger undurchsichtigen Stücken, nicht als Pulver vorräthig gehalten und angewendet werden.

Sie sei bei etwas starker Hitze unter Gestalt eines weissen Rauches gänzlich flüchtig, in Wasser schwer und ohne Rückstand löslich.

Sie werde sehr vorsichtig aufbewahrt.

Geschichtliches.

Schwefelarsen war schon den alten Griechen bekannt, denn ARISTOTELES erwähnt es unter dem Namen Sandaracha und DIOSKORIDES unter dem Namen Arsenikon. Vor GEBER's Zeit (im 9. Jahrh.) scheint Arsenik im westlichen Europa nicht bekannt gewesen zu sein. PARACELSUS bespricht das Arsenmetall, ohne dessen Eigenschaften näher zu kennen. SCHRÖDER stellte 1649, LEMERY 1675 das metallische Arsen aus dem weissen Arsenik dar, HENKEL lehrte es 1725 durch Sublimation bereiten, und BRAND machte die Eigenschaften desselben 1732 bekannter. Untersuchungen über das Arsenmetall stellten MACQUER (1746), MONNET (1773), SCHEELE (1775) und BERGMANN (1777) an.

Vorkommen in der Natur.

Arsenerze finden sich besonders in Sachsen, Schlesien und Böhmen. Gediegenes Arsen findet man im Erzgebirge in schwarzgrauangelaufenen, nierenförmigen oder kugelförmigen Massen mit schaligem Bruche als Scherbenkobalt oder Näpfchenkobalt. Mit Metallen, Schwefel und Schwefelmetallen vererzt bildet es Realgar ($As S^2$), Rauschgelb oder Operment ($As S^3$), Spiesscobalt ($Co As$), Glanzcobalt ($Co As$, $Co S^2$), Kupfernickel ($Ni^2 As$), Arsenikkies ($Fe As$, $Fe S^2$), Arsenikblüthe ($As O^3$). In geringer Menge kommt die Arsenigsäure in manchen Mineralwässern, hier und da auch in der Ackererde vor.

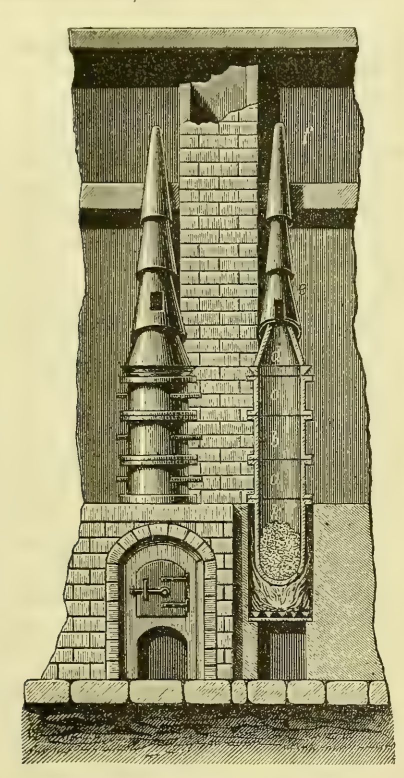
Metallisches Arsen.

Das in den Apotheken zuweilen noch gehaltene Cobaltum, Fliegenstein, ist metallisches Arsen, mehr oder weniger unrein, gewöhnlich mit einer grauen Suboxydschicht bedeckt. Es ist entweder ein ausgesuchter Scherbenkobalt oder das daraus durch Sublimation gereinigte Arsen. Letzteres bildet spröde, bleigraue, metallisch glänzende, krystallinische Massen mit blätterig krystallinischem Gefüge, selten deutliche Rhomboëder. Sein spec. Gewicht ist 5,75, das seines Dampfes 10,39. Längere Zeit an der Luft liegend überzieht es sich mit einer grauen Oxydschicht. Bei 180° verwandelt sich das Arsen in Dampf ohne vorher zu schmelzen. Lässt man das Arsen in einem Raume sublimiren, dessen Temperatur nur wenig geringer als die des Dampfes ist, so verdichtet es sich zu weissen, metallisch glänzenden, schuppig krystallinischen Massen, welche sich an der Luft nicht verändern. In Gasen, wie Kohlenoxydgas und Kohlensäure, sublimirt und im kalten Raume verdichtet bildet es ein graues krystallinisches Pulver, graues Arsen, welches sich leicht an der Luft oxydirt. Die beiden letzteren allotropischen Modificationen kommen nicht in den Handel, werden aber zu anderen hüttenmännischen Operationen benutzt. Das als Fliegenstein in den Handel kommende Arsen wird bei der Schrotfabrikation, wo es mit Blei legirt die kugelige Form des Schrots fördert, und auch zum Weissfeuer verwendet. Früher wurde es vom Publikum in den Apotheken gefordert, um die damit gemachte wässerige Abkochung als Fliegengift zu benutzen. Für letzteren Zweck eignet sich nur das mit einer Suboxydschicht bedeckte Arsen, indem das Suboxyd beim Kochen mit Wasser in Arsenigsäure und metallisches Arsen zerfällt, von welchen erstere sich im Wasser löst. Das metallische Arsen ist in Wasser unlöslich.

Bemerkenswerth ist der Knoblauchgeruch des Arsendampfes, welcher der Bildung des Arsensuboxyds (As O) bei Berührung des Arsendampfes mit der Luft zugeschrieben wird. Der Fliegenstein wird als eine giftige Substanz neben der Arsenigsäure aufbewahrt.

Arsenik-fabrikation.

Die Arsenigsäure oder der weisse Arsenik ist ein Oxyd des Arsens und hat die Aequivalentformel As O^3 und die Molecularformel $As_2 O_3$. Sie entsteht aus dem Arsen beim Erhitzen unter Luftzutritt. Der weisse Arsenik ist ein hüttenmännisches Erzeugniss und wird besonders bei der Verarbeitung arsenhaltiger Erze in den Blaufarbenwerken, den Zinn- und Silberhütten etc. als Nebenproduct gewonnen. In den sogenannten Arsenikhütten (z. B. Reichenstein in Schlesien) ist die Darstellung des Arseniks aus Arsenikkies, einer Verbindung von Arseneisen mit Zweifach-Schwefeleisen (Fe As, Fe S^2) die Hauptsache. Die gepochten und gesiebten Erze werden in Flammen- oder Reverberiröfen geröstet und die dabei unter dem Zufluss atmosphärischer Luft gebildeten Dämpfe durch Kanäle (Giftkanäle, Giftfänge) in Kammern, welche neben oder übereinander in den sogenannten hölzernen oder gemauerten Giftthürmen liegen, geleitet, wo sich die Arsenigsäuredämpfe zu einem Pulver (Giftmehl, Hüttenrauch) verdichten. Dieses Giftmehl ist grau in Folge mechanisch übergerissener Theilchen des Erzes, beigemischten metallischen Arsens und Schwefelarsens. Behufs Entfernung dieser Verunreinigungen wird das Giftmehl raffinirt, d. h. einer Sublimation unterworfen und zugleich in die glasige oder amorphe Modification verwandelt. Man beschickt mehrere neben einander in Feuerräume eingesetzte eiserne Kessel mit dem Giftmehl, setzt auf jeden Kessel (*k*) breite eiserne Ringe, Trommeln genannt (*a b c*), auf diesen Kesselaufsatz die eiserne Haube oder den Helm (*d*), welche Haube vermittelst Röhren (*e*) verlängert mit der Giftkammer (*f*), wo sich der Arsenigsäuredampf verdichtet und als Sublimat ansammelt, communicirt. Die eisernen Kessel werden erhitzt und die Hitze zuletzt so gesteigert, dass die in den Kammern zu Pulver condensirte Arsenigsäure zu einem farblosen oder gelblichen Glase (Arsenikglas) zusammensintert oder schmilzt. Dieses Arsenikglas wird an der Luft liegend allmählig porcellanartig weiss und als weisser Arsenik in den Handel gebracht.



Vorrichtung zur Sublimation des Arseniks.

Eigenschaften der Arsenigsäure.

Die Arsenigsäure ist unter dem Namen weisser Arsenik ein bedeutender Handelsartikel, von welchem allerdings in der Pharmacie und Medicin die kleinste Menge verbraucht wird. Sie kommt in Stücken (Arsenglas, *Arsenicum album totum*) oder in Pulverform (Giftmehl) vor. Letztere Sorte eignet sich nicht für die pharmac. Verwendung, weil sie eben nicht reine Arsenigsäure und oft mit Gyps oder ähnlichen weissen Substanzen verfälscht ist. Die pharmaceutische Waare ist diejenige in Stücken. Sie bildet dichte, schwere, geruchlose, weisse, innen mehr oder weniger durchscheinend glasartige oder durch und durch weisse porcellanartige, undurchsichtige oder von porcellanweissen und von durchscheinenden Schichten durchsetzte Stücke mit muschligem Bruche. Die durchscheinende oder glasartige Masse ist amorphe Arsenigsäure, die porcellanartige, in welche

erstere allmälig an der Luft, ohne dass eine chemische Veränderung stattfindet, von selbst übergeht, ist die auf dem Wege zur krystallinischen Modification befindliche Arsenigsäure. Die amorphe glasartige bleibt bei Abschluss der Luft oder unter Wasser und Weingeist aufbewahrt unverändert und entsteht aus der porcellanartigen beim längeren Kochen in Wasser oder in Salzlösungen mit 100° C. überschreitendem Kochpunkte. Der Geschmack ist weder sauer, noch scharf, man kann ihn vielmehr süsslich nennen. Das spec. Gew. der durchscheinenden glasigen ist 3,7, der porcellanartigen 3,6. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Kochpunkte des Wassers ist die Arsenigsäure nicht im mindesten flüchtig, gegen 200° verwandelt sie sich aber in einen weissen geruchlosen Dampf, welcher sich zu durchsichtigen glänzenden Octaëdern condensirt. Diese Krystalle entstehen auch beim Ausscheiden der Arsenigsäure aus der ammoniakalischen Lösung. Beim Rösten der Arsenerze sublimirt sie nicht selten in biegsamen perlenmutterglänzenden Prismen. Sie ist also dimorph.

Auflöslichkeit des Arseniks.

Die Auflöslichkeit der Arsenigsäure in Wasser ist eine sehr verschiedene je nach dem Aggregatzustande, in welchem sie sich befindet. Die glasartige ist z. B. fast dreimal löslicher in kaltem Wasser als die porcellanartige. Durch Schütteln mit kaltem Wasser ist sie überhaupt sehr schwer löslich, selbst nach tagelangem Beiseitestellen der Mischung. Eine vollständige Lösung kann nur unter längerer Digestion oder durch Kochung zu Ende geführt werden. Die folgenden Lösungsverhältnisse in Wasser gelten nur für die durch Kochung bewirkte und dann erkaltete Lösung. Im Durchschnitt kann man annehmen, dass 1 Th. der Arsenigsäure in 100 Th. Wasser in Lösung verbleibt, und 12 Th. kochendes Wasser 1 Th. der Säure zu lösen vermögen. In Weingeist, Chloroform, Aether ist sie unlöslich, in Fetten etwas löslich. Salzsäure löst sie leicht in Menge. Wird die porcellanartige Arsenigsäure als Pulver in Wasser eingetragen, so sinkt ein Theil unter, der grössere Theil schwimmt, obgleich vielmal schwerer als Wasser, auf der Oberfläche desselben und ist schwer durch Schütteln mit Wasser zu benetzen. Diese Eigenthümlichkeit beruht in der starken Adhärenz zwischen Luft und Arsenigsäurepartikel und ist die Ursache der Schwerlöslichkeit der Arsenigsäure in kaltem Wasser. Die wässerigen Arsenigsäurelösungen haben die Eigenthümlichkeit bei längerem Stehen die Vegetation von Schleimalgen zuzulassen, obgleich die Arsenigsäure allem vegetabilischen und thierischen Leben feindlich ist. Nach meinen Versuchen erscheinen diese Vegetationen, wenn das Wasser Spuren Ammon enthält.

Arsenigsäuredampf.

Der Arsenigsäuredampf ist, wie oben bemerkt wurde, geruchlos, wird aber Arsenigsäure mit organischen Stoffen in Berührung in Dampf verwandelt, z. B. Arsenigsäure auf glühende Kohle geworfen, so findet eine Reduction zu Arsen statt und der Dampf riecht dann knoblauchartig.

Prüfung der Arsenigsäure.

Man giebt in einen Reagircylinder von dem weissen Arsenik circa 0,3 Gm., dazu einige klare reine Natroncarbonatkrystalle (circa 1,5 Gm.) und 15—20 Tropfen dest. Wassers und kocht bis zur Lösung, welche bei Arsenikstückchen in zwei Minuten erfolgt. Reiner Arsenik giebt eine klare farblose Lösung. Eine bleibende Trübung oder Ungelöstes ist Schwerspath, wenn es von einem Ueberschuss Salzsäure unter Erwärmung nicht gelöst wird, im anderen Falle stammt sie von einer Verunreinigung mit Gyps oder Antimonoxyd her. Wird die klar gewonnene Lösung mit Salzsäure übersättigt, so darf keine gelbliche Trübung eintreten, im anderen Falle enthält der Arsenik Schwefelarsen. Speciell auf Antimonoxyd (Antimonoxydantimoniat) untersucht man in der Art, dass man den weissen Arsenik in Salzsäure löst und dann mit Ammon übersättigt. Die Antimonverbindung scheidet aus, Arsenigsäure bleibt gelöst.

Aufbewahrung des weissen Arseniks.

Die Arsenigsäure gehört zu den directen Giften und ist desshalb nach der gesetzlichen Vorschrift in einem abgesonderten verschlossenen Raume oder einem verschlossenen Schranke mit der Aufschrift „Arsenicalia“ aufzubewahren. Den Schlüssel zu diesem Behältniss hat der Vorstand der Apotheke in Verwahrung. In demselben Raume sollen sich neben Arsenik ein Porcellanmörser, Horn- oder Porcellanlöffel und Handwaage befinden, sämmtlich mit Arsenik und drei Kreuzen signirt, welche Geräthschaften ausschliesslich bei der Darstellung von Arsenikmischungen und zum Abwägen des Giftes Anwendung finden. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe darf keine gepulverte Arsenigsäure vorräthig gehalten werden, sondern diejenige in Stücken. Da die Arsenigsäure in 200—500 Gm. grossen Stücken in den Handel kommt, so würde sich die Pharmakopöe in Rücksicht auf die pharmaceutische Praxis keiner Sünde schuldig gemacht haben, hätte sie statt *in frustis* gesagt *in frustulis*. Da die Definition beider Worte durch Maassstab oder Gewicht nicht beengt wird, so ist das Vorräthighalten in sehr kleinen Stückchen unbedingt zulässig.

Die arsenige Säure, welche als „weisser Arsenik“ zur Vergiftung schädlicher Thiere bestimmt ist, gepulvert vorräthig zu halten oder zu diesem Zwecke gepulverten Arsenik anzukaufen, collidirt nicht mit jener Verordnung der Pharmakopöe, nur sei das Gefäss mit *Arsenicum venale pulveratum* signirt.

Das Pulvern des Arseniks.

Da die Arsenigsäure ein directes Gift ist, so ist auch die Pulverung derselben wenn sie einmal nothwendig werden sollte, eine Arbeit, welche die grösste Vorsicht erfordert. Wenn es die örtlichen Verhältnisse erlauben, so geschehe sie nur unter freiem Himmel an einem abgesonderten Orte. Die in den Mörser geschütteten Stücke besprengt man mit starkem Weingeist, um das Stäuben zu mindern, und der Arbeiter geht an das Stossen und Durchschlagen durch ein Sieb mit einem um Mund und Nase gelegten Tuche. Das Pulvern bietet keine Schwierigkeit, ist sogar schnell geschehen. Nach der Operation erfordert die Reinigung des Mörsers und des Siebes alle Sorgfalt, sie darf dem gewöhnlichen Arbeiter aber nicht allein überlassen werden. Zweckmässig ist als Waschflüssigkeit eine heisse Sodalösung. Diese und das um den Mörser herum gesammelte Kehricht wird vergraben, und nicht, wie üblich, in die Düngergrube geworfen wo es zur Bildung des giftigen Arsenwasserstoffgases Anlass giebt. Zweckmässig ist es, sogleich nach der Reinigung des Mörsers und Siebes irgend ein für Pferde bestimmtes Mittel, wie *Antimonium crudum*, *Bolus rubra* etc. pulvern zu lassen, welches aufs Neue eine sorgsame Reinigung des Mörsers und Siebes nothwendig macht. Da Arsenikpulver käuflich ist, so ist es immer gerathener, dieses, obgleich es nicht ganz rein ist, anzukaufen. Kleine Arsenikmengen lassen sich ohne Mühe im Mörser zerreiben und in ein feines Pulver verwandeln. Es soll dies aber nie auf dem Receptirtisch geschehen.

Dispensation des Arseniks.

Arsenigsäure wird in Auflösung, in Pulvern und in Pillen dispensirt. Die Auflösung wird am sichersten und leichtesten in einem Reagircylinder unter Anwendung einer Weingeistflamme bewerkstelligt. Die Auflösung in einem porcellanenen Mörser ist unstatthaft wegen der Resistenz des gepulverten Arseniks gegen Befeuchtung mit Wasser (vergl. oben). Zu Pulvermischungen ist der Arsenik in dem Arsenikmörser zuvor möglichst fein zu zerreiben, dann mit einer geringen Menge des Vehikels (z. B. Zucker) nochmals innig zu zerreiben, um endlich den Rest des Vehikels zuzumischen. Zu Pillenmassen ist die Zerreibung zu feinem Pulver in gleicher Weise auszuführen. Bevor man zur Anfertigung des Receptes schreitet, hat man die Tabelle über die stärksten Dosen nachzusehen, ob im vorliegenden Falle dem Gesetze genügt ist. Das Recept wird als Giftschein zurückbehalten, auf Verlangen aber dem Patienten nur die Copie des Receptes gewährt. An Kinder oder Unmündige, welche als Boten des Patienten

dienen, darf die arsenikhaltige Arznei nicht abgegeben werden. Die Abgabe des reinen weissen Arseniks ist nur dann gestattet, wenn der Giftschein eine technische Verwendung angiebt. Als Gift für Ungeziefer wird der gepulverte Arsenik mit etwas Ultramarin oder Kohlenpulver gefärbt abgegeben. Gegengift ist Eisenoxydterhydrat. Vergl. unter *Antidotum Arsenici.*

Anwendung des Arseniks.

Die Anwendung der Arsenigsäure als Arzneimittel ist nur eine seltene und wird in ihrer Stelle gewöhnlich die *Fowler*'sche (spr. fauler'sche) Solution verordnet. Die Gabe von Arsenigsäure ist 0,001—0,005 Gm., eine Gabe über 0,005 wird als *Dosis periculosa* angesehen, es kommen jedoch Fälle vor wo die Dosis bis auf 0,007 Gm. gesteigert wird. Die höchste Gesammtdosis auf 24 Stunden ist 0,01 Gm. Anwendung findet die Arsenigsäure innerlich bei rebellischen Wechselfiebern, Neuralgien, Epilepsie, Veitstanz, Tetanus, Asthma, Herzkrampf, Dispepsie, chronischen hartnäckigen Hautkrankheiten, Krebs, Tuberculose, Wassersucht, Bräune, als Vorbauungsmittel der Furunkeln, apoplectischer Congestionen. In den meisten der angegebenen Krankheitsfälle dürfte dieses heroische und gefährliche Mittel durch Chinin oder durch Chinin mit Eisenoxydhydrat vollständig ersetzt werden. Aeusserlich wird es bei Hautkrebs, bösartigen und phagedänischen Geschwüren angewendet. Die Arsenigsäure den Pferden gegeben, macht diese beleibter und glattfellig, wovon denn auch die Rosshändler vielfach Gebrauch machen. Täglich einige Wochen hindurch werden einem grossen Pferde 0,1—0,2 Gm., gemischt mit Zucker, Kohle oder einem Kräuterpulver, auf dem angefeuchteten Futter gereicht. Die Verwendung zu Fliegenwasser, Fliegenpapier und gegen Ungeziefer der Hausthiere ist eine sehr häufige, die letztere Verwendung wurde aber von einigen Regierungen untersagt. Die Verwendung als Gift gegen Ratten und Mäuse war früher allgemein, ist aber seit Anwendung des Phosphors zu demselben Zweck eine seltene geworden. Technische Verwendung findet der weisse Arsenik zur Darstellung der Arsensäure und arsensauren Salze, der Arsenikfarben (Schweinfurter Grün), in der Glasfabrikation (als Entfärbungsmittel der Glasflüsse), in der Hutmacherei zum Schwarzfärben (das Rothwerden der Hüte zu verhindern), in der Färberei (als Beize für Kattundruck). Als antiseptisches Mittel zum Ausstopfen der Thierbälge und zum Einbalsamiren wird es nur noch selten benutzt, da es jetzt andere besser wirkende und weniger giftige Antiseptica in Menge giebt.

Gegengift.

Als Gegengift bei Arsenigsäurevergiftungen wird als sicherstes frisch und in der Kälte gefälltes, noch feuchtes Eisenoxydhydrat (Eisenoxydterhydrat) angewendet, welches den Hauptbestandtheil des *Antidotum Arsenici Fuchsii* oder des *Ferrum hydricum in Aqua* bildet. Im Nothfall werden gebrannte Magnesia oder Kalkwasser als die Giftigkeit herabstimmende Mittel angesehen.

Chemische Notizen über Arsen und einige seiner Verbindungen.

Arsen wird den Nichtmetallen beigezählt. Man gewinnt es durch Erhitzen des Arsenkieses in thönernen Sublimationsgefässen ($Fe\,As$, $Fe\,S^2$ zerfällt in $2\,Fe\,S$ und As). Es entsteht ferner, wenn man Arsenigsäuredampf über glühende Kohle leitet oder Schwefelarsen mit Aetzkalk erhitzt. Es ist stahlgrau, metallisch glänzend, von 5,75 spec. Gew., unlöslich in Wasser und ohne Geruch und Geschmack. Es sublimirt in Rhomboëdern. An und für sich ist es nicht giftig, wird aber sich oxydirend, wozu es grosse Neigung hat, ein Gift. Arsen brennt an der Luft erhitzt und angezündet mit blassblauer Farbe.

Arsenigsäure ($As\,O^3$ oder $As_2\,O_3$). Die moderne Chemie giebt dem Arsenigsäureanhydrid die Formel $\left.\begin{matrix} As\,O''' \\ As\,O''' \end{matrix}\right\}O$. Den schwarzgrauen Ueberzug, womit sich das metallische Arsen an der Luft überzieht betrachtet man als Arsensuboxyd. Die Eigenschaften der Arsenigsäure sind oben bereits angegeben. Diese ist in Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser leichter löslich als in Wasser. Eine solche in der Wärme gesättigte Lösung der glasigen Arsenigsäure setzt beim langsamen Erkalten

die undurchsichtige Modification in Krystallen ab, wobei die Bildung eines jeden Krystalls unter Lichterscheinung stattfindet. Mit den Basen (1, 2, 3 Aeq.) bildet sie arsenigsaure Salze oder Arsenite, welche durch Hitze zersetzt werden.

Arsensäure $\left(As\,O^5 \text{ oder } \begin{matrix} As\,O''' \\ As\,O''' \end{matrix}\Big\} O_3\right)$ entsteht beim Hindurchleiten von Chlor durch eine salzsaure Lösung der Arsenigsäure oder durch Behandlung derselben mit Salpetersäure oder Königswasser. Nur in heftiger Rothgluth zerfällt sie unter theilweiser Verflüchtigung in Sauerstoff und Arsenigsäure. Durch Concentration ihrer Lösung bis zur Syrupdicke lässt sie sich in Krystalle bringen, welche neben Krystallwasser 3 Aeq. basisches Wasser enthalten ($3\,HO, As\,O^5 + HO$) oder nach Ansicht der modernen Chemie als $As\,O''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + aq.$ anzusehen sind. Bis zu 180° erhitzt, verwandelt sie sich in eine der Pyrophosphorsäure analoge Substanz mit der modernen Formel $\begin{matrix} As\,O''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ O \\ As\,O''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{matrix}$

Letztere Säure setzt aus einer bei 205° gesättigten Lösung Krystalle von der Formel $As\,O''' \begin{cases} O'' \\ OH \end{cases}$ ab. Die arsensauren Salze oder Arseniate enthalten 1, 2 oder 3 Aeq. Metalloxyd. Durch Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff wird die Arsensäure zu Arsenigsäure reducirt. Sie ist fast ebenso giftig wie die Arsenigsäure.

Zweifach-Schwefelarsen, Realgar ($As\,S^2$), wird natürlich in schiefrhombischen Prismen gefunden, kommt aber meist künstlich erzeugt als rothe, glasartige, leicht schmelzbare Masse in den Handel und wird als Malerfarbe selten, so auch in der Färberei zur Reduction des Indigo, häufig aber noch zur Darstellung des Indischen Weissfeuers verwendet.

Dreifach Schwefelarsen, gelber Arsenik, Rauschgelb, Königsgelb, Auripigment, Operment, *Auripigmentum* ($As\,S^3$ oder $As_2\,S_3$), entsteht bei der Fällung der Arsenigsäure aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Es kommt natürlich in gelben blättrigen Massen vor. Das in den Handel kommende ist gewöhnlich künstlich erzeugtes und enthält mehr oder weniger Arsenigsäure. Es ist entweder eine pulvrige oder auch stückige, schön citronengelbe, oft in's Orangerothe übergehende Substanz mit muschligem Bruch und Fettglanz. In den Apotheken wird es nicht als Farbematerial gehalten, sondern zur Bereitung des noch von altgläubigen Juden als Enthaarungsmittel benutzten Rhusma *(Rhusma Turcarum)*, welche es mit der 5fachen Menge zerstossenem Aetzkalk mischen, um dann durch Zusatz von circa 4 Th. warmem Wasser den Kalk zu löschen. In Folge der Hitze aus der Hydration des Aetzkalkes entsteht Schwefelcalcium und die entstandene oder bereits gegenwärtige Arsenigsäure wird von einem Theile der Kalkerde zu Arsenit gebunden ($6\,Ca\,O$ und $As\,S^3$ geben $3\,Ca\,S$ und $3\,Ca\,O, As\,O^3$) und dadurch ihrer Giftigkeit fast gänzlich beraubt. Die mit mehr Wasser angerührte Masse wird in der Art geprüft, dass man eine Federfahne damit bestreicht und benetzt und eine halbe Stunde bei Seite legt, wo sie sich leicht ablösen muss, wofern das Rhusma von richtiger Enthaarungskraft ist. Da der gelbe Arsenik häufig nur durch Schmelzung und Sublimation eines Gemisches aus 1 Th. Arsenig-Säure mit 7 Th. Schwefel dargestellt wird, so enthält er oft über 50 Proc. Arsenigsäure. Ein solcher gelber Arsenik taugt nicht zum Rhusma. Wenn natürlicher zu erlangen ist, verdient dieser stets den Vorzug. Derselbe bildet Stücke von blättriger Textur, zeigt auf den Spaltflächen Perlmutterglanz, und ein dünnes Blättchen davon lässt sich biegen.

Der gelbe Arsenik wurde früher als Malerfarbe angewendet, ist jetzt aber durch Chromgelb als solche so ziemlich verdrängt. Früher wurde er auch in der Färberei zur Erzeugung eines dauerhaften Gelbs auf Seide gebraucht, indem man ihn in Salmiakgeist löste und durch diese Lösung die Seide zog, von welcher man in der Wärme das Ammon wieder abdunstete.

Ueber die Methoden des Nachweises des Arsens ist das Nothwendigste unter den „analytischen Methoden" am Ende des Commentars angegeben. Auch unter *Acidum hydrochloricum* ist eine Prüfungsmethode auf Arsen nachzusehen.

Acidum benzoicum.

Sublimirte Benzoësäure. Acidum benzoïcum sublimatum.
Flores Benzoës. *Acide benzoïque. Benzoic acid.*

Sie werde aus Benzoë bereitet.

Es seien weissliche, später gelblich werdende Krystalle von seidenartigem Glanze und Benzoëgeruch, in zweihundert Theilen kaltem, fünfundzwanzig Theilen kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, Terpenthinöl und auch in Salmiakgeist leicht löslich; erhitzt sollen sie zuerst schmelzen, dann sich gänzlich verflüchtigen.

Die in heissem Wasser gelösten Krystalle sollen auf Zusatz von übermangansaurem Kali und erhitzt keinen Geruch nach Bittermandelöl ausgeben.

Bewahre sie in einem gut verstopften Glase auf.

Geschichtliches.

BLAISE DE VIGENÈRE (1608) stellte zuerst die Benzoësäure durch Sublimation aus der Benzoë dar und nannte sie Benzoëblumen. SCHEELE gab 1775 ein Verfahren der Darstellung der Benzoësäure auf nassem Wege an. In neuerer Zeit erzeugte man sie aus Hippursäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure, Phtalsäure etc. auf chemischem Wege.

Vorkommen.

Das Benzoëharz enthält die Benzoësäure in grösster Menge und zwar zu 10—19 Proc. Sie kommt in geringerer Menge im Tolubalsam, Drachenblut, im Harz der *Xanthorrhoea hastīlis* und mehreren anderen Harzen, auch im Castoreum und gefaultem Harn vor. Aus der Hippursäure entsteht sie durch Fäulniss und durch Oxydation aus Bittermandelöl, Benzaldehyd, Zimmtsäure, Cumol, Styrol, Proteïnstoffen etc.

Handelssorten.

Es giebt im Handel drei verschiedene Sorten Benzoësäure: 1) sublimirte, *Acid. benz. sublimatum*, welche allein officinell ist, 2) krystallisirte oder auf nassem Wege bereitete, *Acid. benz. crystallisatum s. via humida praecipitatum*, 3) künstliche oder Harnbenzoësäure, *Acid. benz. artificiale ex urīna*, von letzterer sogar auch eine sublimirte. Letztere findet Anwendung beim Zeugdruck und in der Darstellung der Theerfarben. Die auf nassem Wege aus Benzoë bereitete Benzoësäure ist in einigen Ländern officinell.

Darstellung der sublimirten Benzoësäure.

Die sublimirte Benzoësäure soll direct aus dem Benzoëharze dargestellt sein. Da mehrere Sorten und Arten Benzoëharz im Handel vorkommen, von welchen einige neben Benzoësäure auch Zimmtsäure enthalten und daher eine zimmtsäurehaltige Benzoësäure ausgeben, so hat man sich zuvor über die Abwesenheit der Zimmtsäure Gewissheit zu verschaffen, indem man 5 Gm. der gepulverten Benzoë mit einer heissen Lösung von 1,3 Gm. krystallisirtem Natroncarbonat in 15 Gm. Wasser eine Stunde digerirt, erkalten lässt, dann filtrirt, aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure die Benzoësäure abscheidet und diese nach dem Auswaschen in einem Probirglase mit conc. Kalihypermanganatlösung übergiesst, oder auch mit einigen Krystallen Kalibichromat und conc. Schwefelsäure versetzt. In beiden Fällen, besonders bei gelinder Erwärmung, entsteht, wenn Zimmtsäure gegenwärtig ist, der charakteristische Geruch nach Bittermandelöl. Die Penang- oder Sumatra-Benzoë ist stets zimmtsäurehaltig, die Siam-Benzoë nicht, jedoch wird die erstere der letzteren im Handel gewöhnlich beigemischt oder untergeschoben, so dass die vorbemerkte Probe mit dem aus der ganzen Benzoëmasse dargestellten Pulver unerlässlich ist.

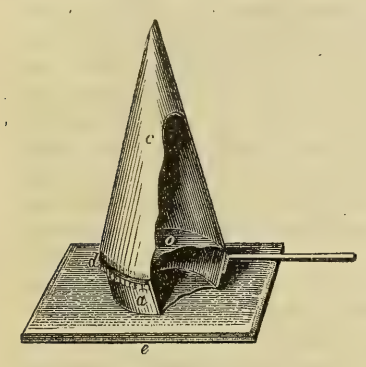
In dem Benzoëharze befindet sich die Benzoësäure theils frei, theils in einer gewissen Verbindung, welche erst bei einer Temperatur gelockert wird, wo das Harz anfängt, brenzlich zersetzt zu werden. Dies ist der Grund, warum sich durch Sublimation nur circa $^1/_3$ des ganzen Benzoësäuregehaltes sammeln lässt. Aus dem Harzrückstande den Rest der Benzoësäure auf nassem Wege auszuziehen, gebietet die Oekonomie. Die gewöhnliche und billige Benzoë (*in sortis, in massis*) giebt auch die grösste Ausbeute an Benzoësäure, weniger die theure Mandelbenzoë (*amygdaloïdes*). Die gewöhnliche Benzoë wird in der Kälte gepulvert, durch Durchschlagen durch ein Sieb von den Holz- und Rindenstücken befreit und, wenn sie zur Sublimation Verwendung finden soll, vorher durch Lagerung über Aetzkalk gut ausgetrocknet.

Die Sublimation im pharm. Laboratorium vorzunehmen wird zur Pflicht, denn der gekauften kann man nicht ansehen, ob sie etwa eine auf nassem Wege abgeschiedene und dann sublimirte Säure enthält. Wenn man nämlich die auf nassem Wege bereitete Säure mit etwas Benzoëpulver mischt und der Sublimation unterwirft, so ist das Sublimat im Geruch und Ansehen von der sublimirten Säure nicht wesentlich verschieden.

Die Sublimation der Benzoësäure geschieht immer noch auf eine den chemischen und physikalischen Verhältnissen der Säure und des Harzes wenig entsprechende Weise, obgleich man in der Construction der Sublimationsapparate vielseitig einen bewunderungswürdigen Erfindungsgeist zu documentiren glaubte. Diejenigen Punkte, auf welchen eine rationelle Methode der Sublimation der Säure aus dem Harze beruht, sind im Folgenden aufgezählt. Das gepulverte Harz schmilzt bei vorsichtiger Erwärmung bei 65—75° C. zu einer zähflüssigen Masse, aus welcher sich angenehm riechende und benzoësäurehaltige Wasserdämpfe entwickeln, welche sich in einem darüber gehaltenen kalten Glase zu Tropfen verdichten. Vermehrt man nun die Wärme um circa 30°, so wird die Harzmasse dünnflüssiger und an einzelnen Punkten derselben machen sich weissliche schwere Dämpfe los, welche gleichsam schwerfällig dem erwärmten Luftzuge nach oben, der kälteren Luft zu, folgen, in einer erwärmten Atmosphäre aber seitwärts über den Rand des Gefässes weg und wegen ihrer Schwere niederwärts sinken. Besteht das Gefäss aus einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Porzellan, Glas, Thon, so verdichten sich die Dämpfe schon zum Theil an dem Gefässrande, schmelzen, da sie anfangs nicht frei von Feuchtigkeit sind, zu Tropfen, welche innen oder aussen an der Gefässwandung niederfliessen. Jene Dämpfe sind in Dampf verwandelte Benzoësäure und mehr denn viermal schwerer als die Luft. Nähert man ihnen einen circa 60° warmen Körper, so verdichten sie sich an demselben. Bei Erhöhung der Temperatur um weitere 30° ist die Entwickelung der Dämpfe eine bedeutend stärkere. Wird die Hitze ungefähr bis zu 200° verstärkt, so ist die entwickelte Benzoësäure gelblich gefärbt und lässt einen brenzlichen Geruch wahrnehmen. Kommt die dampfförmige Benzoësäure ferner mit einer kalten Fläche in Berührung, so verdichtet sie sich an dieser in Form eines Schnees, der einer Papierfläche dicht und fest anhängt. Ist die Fläche dagegen trocken und warm, z. B. 30—40°, und die Luftschicht, worin der Säuredampf mit der Fläche zusammentrifft, ähnlich warm, so setzt sich die Säure in schönen grossen zarten Krystallen an.

Aus diesen Angaben ergiebt sich selbstredend, wie der Apparat beschaffen und wie er erwärmt und behandelt werden muss, um eine reichliche Ausbeute und eine gute und schönkrystallisirte Benzoësäure als Sublimat zu erlangen. Ein solcher Apparat ist der zuletzt beschriebene HAGER'sche Kastenapparat. Zunächst seien zwei bei der Darstellung im Kleinen am meisten gebräuchliche Vorrichtungen erwähnt.

Die älteste Methode der Darstellung der sublimirten Benzoësäure bestand darin, dass man einen eisernen Pillenmörser oder dafür einen gusseisernen oder, weniger passend, einen schwarzblechenen flachen, circa 20 Cm. weiten und 4—5 Cm. hohen Tiegel auf eine mit dünner Schicht Sand bedeckte Eisenplatte (*e*) stellte, welche über das Feuerloch eines Windofens gelegt war. Der Boden des Tiegels (*a*) wurde mit einer 2—3 Cm. hohen Schicht grob gepulverter Benzoë und der Tiegel mit einer Scheibe (*o*) lockeren Fliesspapiers bedeckt, deren Rand umgelegt und an den äusseren Tiegelrand mit Stärkekleister angeklebt wurde. Diese Papierscheibe, welche man nach HAGER's Vorschlag mit vielen Nadelstichen zu perforiren pflegte, bezweckte angeblich die Abhaltung der Hitze von dem darüber befindlichen Theil des Apparats, ein Auffangen der etwa herabfallenden Benzoësäurekrystalle und ein Aufsaugen der bei stärkerer Hitze etwa entstehenden flüchtigen Producte der trocknen Destillation. Die Erreichung aller dieser Zwecke blieb stets eine halbe, denn die erst entwickelten Säuredämpfe erfahren an dieser Papierscheibe eine Verdichtung, und Dank der anfangs nie fehlenden Feuchtigkeit schmolz die Säure und wurde vom Papier aufgesogen. Die während der Sublimation etwa aus dem Sublimationshute niederfallende Säure erlitt unter Beihilfe jener Producte der trocknen Destillation dasselbe Schicksal. Genug dieses papierne Diaphragma wog nach der Operation gewöhnlich um 2—4 Gm. schwerer. Das hinderte den Arbeiter nicht es nach der Sublimation fortzuwerfen. Ueber die Papierscheibe setzte man einen aus starkem Conceptpapier geklebten Hut (Düte), welchen man durch Bindfaden (bei *d*) befestigte. Die Sandschicht auf der Eisenplatte hatte den Zweck, als schlechter Wärmeleiter eine jähe und zu hohe Erhitzung des Tiegels und Benzoëharzes zu verhindern und auch die von der Eisenplatte ausströmende Hitze in ihrer Wirkung auf den papiernen Theil des Apparats zu mindern. Es wurde also die ganze Eisenplatte mit Sand bedeckt und derselbe auch an der äusseren Tiegelwand etwas höher aufgeschichtet. Die Eisenplatte wurde durch ein mässiges Kohlenfeuer mehrere Stunden so heiss erhalten, dass ein in den Sand gestellter Thermometer circa 140° anzeigte; später wurde diese Temperatur bis zu 170—180° gesteigert. Die Sublimation hatte in 5—6 Stunden ihr Ende erreicht. Eine Erschütterung des Apparates war sorgfältig zu vermeiden. Diese Methode der Sublimation erwähnte ich, da sie zur Belehrung der angehenden Pharmaceuten zuweilen zur Ausführung kommt.

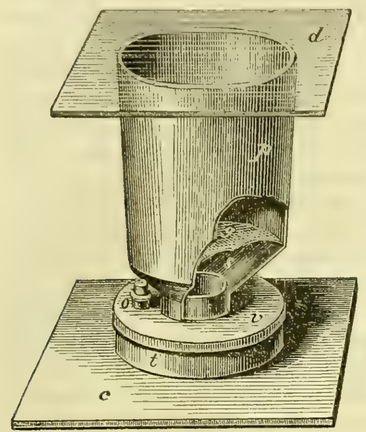


Kleiner Apparat zur Benzoësäuresublimation.

Um in der Noth schnell kleine Mengen Benzoësäure darzustellen, genügt die Erhitzung der Benzoë in einem eisernen Pillenmörser mittelst einer kleinen Weingeistflamme und eine über den Mörser gestülpte Papierdüte ohne Diaphragma. Zur Sicherheit gegen herabfallende Säurekrystalle klebt man mit Gummi ein Papierkränzchen oder Papiersternchen aus sehr schmalen Papierstreifen im unteren Drittel der Düte, oder eine grobmaschige Gazescheibe im untersten Theile der Düte an. Hat der Pillenmörser einen geschweiften Rand, so ist ein Festbinden der Düte überflüssig, weil sich in Folge der Wärme das Papier zusammenzieht und daher den Mörserrand dichter und fester umschliesst.

Ein Zumischen von Sand zum Harze, welches von einigen Seiten empfohlen worden ist, um die geschmolzene Harzmasse lockerer zu erhalten, entspricht dem Zwecke wenig.

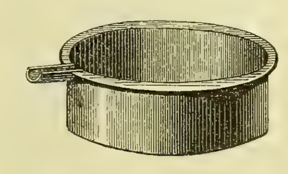
Ein grösserer Apparat besteht nach HAGER aus einem gusseisernen, innen emaillirten, circa 6 Cm. hohen und 30—35 Cm. weiten Kasserol (*t*), dessen Rand glatt abgefeilt und welches mit einem dicht anliegenden übergreifenden Deckel aus Schwarzblech (*v*) versehen ist. Der Deckel hat in seiner Mitte einen 10 Cm. weiten Tubus und am Rande einen kleinen Tubus (*o*), welcher mit einem Kork leicht geschlossen ist und die Erforschung des Endes der Sublimation erleichtert. Auf den grossen Tubus (*s*) wird ein 40 Cm. hoher, nach unten etwas conisch sich verengender Cylinder aus dünner Pappe, mit Schreibpapier ausgeklebt, aufgesetzt. In der Mitte und im unteren Theile des Pappcylinders sind zwei Scheiben lockerer Gaze (*g*) angebracht, um als Ansatzpunkte der Benzoësäurekrystalle zu dienen. Der Cylinder wird, wenn die Sublimation beginnt und die Feuchtigkeit aus dem Benzoëharze in dem Kasserol verdunstet ist, mit einer Glasscheibe bedeckt. Das Kasserol wird bis wenig über die Hälfte seiner Höhe mit trocknem gepulvertem Benzoëharze angefüllt, die Fuge zwischen Deckel und Kasserol mit Mehlkleister geschlossen, der Apparat auf eine Eisenplatte gestellt und wie der vorhin erwähnte kleine Apparat durch Heizung in Funktion gesetzt.



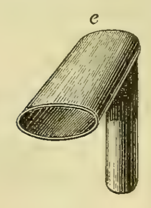
Grösserer Apparat zur Benzoësäuresublimation.

Darstellung der aus Harz sublimirten Benzoësäure im Grossen.

Der hierzu nöthige Apparat hat eine andere Construction. Er besteht aus einer Schwarzblechkapsel (*a*, Fig. auf S. 43), einem kasserolartigen Gefäss von 10—12 Cm. Höhe und 25—30 Cm. Weite. Der Deckel dieses Gefässes hat einen Tubus, in welchen mittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer (*t*) eingesetzt wird. Diese Kapsel (*a*) ist zugleich Sandbad, denn der Boden wird mit einer 1 Cm. hohen trockenen Sandschicht bedeckt und auf diese Schicht ein eisernes tiegelförmiges Gefäss gesetzt, dessen Seitenwandung bis an die Rohrmündung reicht, mit welcher die eiserne Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*) verbunden ist. Die Wandung des tiegelförmigen Gefässes steht von der Wandung der Kapsel 0,4—0,5 Cm. ab, und die dadurch gebildete Fuge wird mit trocknem heissem reinem Sande ausgefüllt, das tiegelförmige Gefäss aber bis wenig über die Hälfte mit gepulvertem Benzoëharz angefüllt, welches während einer Woche über gebranntem Kalk gut ausgetrocknet ist.

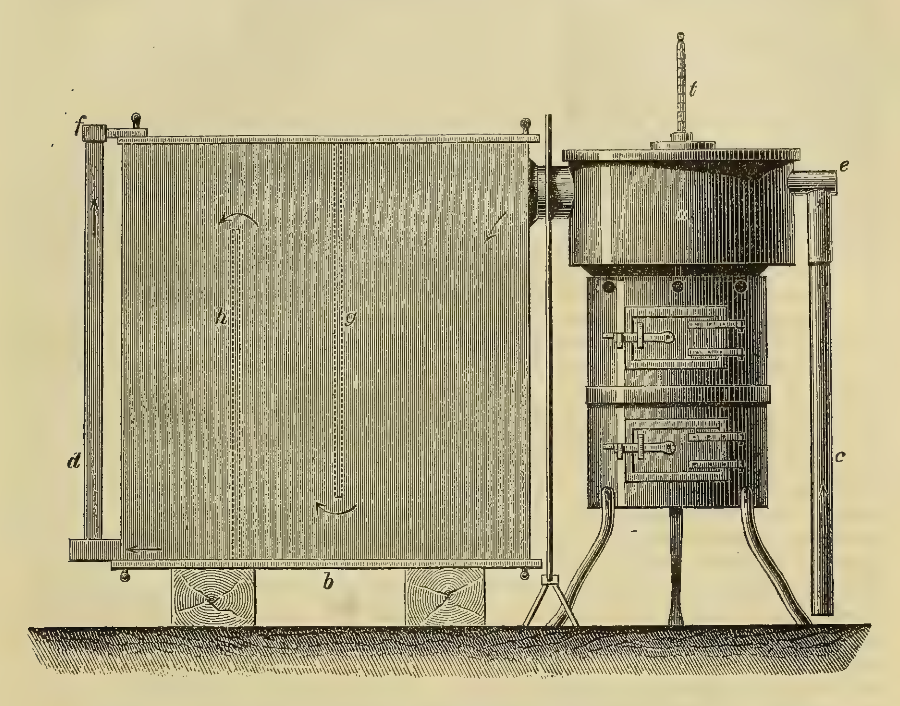

Tiegelförmiges Einsatzgefäss.

Mit dem eisernen Rohr steht, wie bemerkt ist, die Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*), der aus Holz, mit glattem Papier ausgeklebt, besteht und innen durch zwei unvollkommene Scheidewände (*h* und *g*) eine Zugeinrichtung in der durch Pfeile angegebenen Richtung hat und mit einem Schornstein (*df*) versehen ist, in Verbindung. Dem Communicationsrohr gegenüber ist an der Kapsel (*a*) ein kleiner Tubus (*e*), in welchen ein Luftrohr (*e c*) eingesetzt ist. Dieses Luftrohr hat den Zweck, einen gelinden Luftstrom durch die Kapsel und den Sublimatkasten zu unterhalten und den in der Kapsel erzeugten Säuredampf in den Kasten überzuführen. Dass dieser Zug nicht zu heftig werde, ist Sorge des Arbeiters. Durch eine Schraubenklemme an ein eingesetztes Schlauchstück aus vulkanisirtem Gummi kann der Zug geregelt werden. Die Luft, welche in die eiserne Kapsel eintritt, darf jedoch keine kalte und auch nicht eine feuchte sein. Um nun das eine und das andere zu erreichen, setzt man ein Glasrohr mit Bimsteinstücken, welche mit conc. Schwefelsäure getränkt sind, an und legt ein kupfernes oder eisernes Rohrstück in Mitten



Tubusansatz der Kapsel.

des Rohrtractus ein, welches durch eine Weingeist- oder Gasflamme heiss erhalten wird. Das Communicationsrohr zwischen Kapsel und Kasten ist nothwendig aus Eisenblech gearbeitet und sitzt fest an dem Kasten, mit einem manschettenartig im rechten Winkel abstehenden Rande innerhalb des Kastens dicht an dessen Wandung mit Schrauben befestigt. Mit der Kapsel wird das Rohr durch Lutirung (Lehm) dicht verbunden.



Hager's grosser Apparat zur Darstellung sublimirter Benzoësäure ($^{1}/_{50}$ lin. Grösse).

Das Thermometer reicht bis fast in die Mitte der Kapsel und die ablesbare Tem peratur von 130—140° giebt ungefähr eine Hitze von 150—160° in der geschmolzenen Harzmasse an. Eine gelinde Erwärmung des Kastens ist erwünscht und findet durch den Windofen statt, sollte aber die Wärme der dem Ofen zugewendeten Seite ungefähr 60° übersteigen, so schiebt man zwischen Kasten und Ofen einen Schirm. Der Raum, worin die Operation vorgenommen wird, soll warm (20—25°) sein und eine trockne Luft enthalten.

Darstellung der Benzoësäure auf nassem Wege.

Die bisher gebräuchlichste Methode der Abscheidung der Benzoësäure auf nassem Wege ist diejenige, welche der grosse Scheele, 1775, zuerst angab. An dieser Methode ist nur auszusetzen, dass sie umständlich und der Benzoëharzrückstand völlig werthlos ist. Die letzte Ausgabe der Pharmacopoea Borussica formulirte die Vorschrift zur Darstellung der von ihr *Acidum benzoïcum crystallisatum* genannten Säure ungefähr wie folgt: 1 Th. gebrannter Kalk wird gelöscht und mit Wasser zu einem gleichmässigen Breie gemacht mit 4 Th. höchstfeingepulv. Benzoë innig gemischt, die Mischung an einem warmen Orte einige Tage bei Seite gestellt, auch öfters umgerührt. Nachdem das etwa verdampfte Wasser ersetzt ist und noch 50 Th. Wasser hinzugegeben sind, wird so lange gekocht, bis der dritte Theil des Wassers verdampft ist. Alsdann wird die heisse Mischung durch einen Spitzbeutel gegossen und der Rückstand nach Zusatz von 24 Th. Wasser gehörig durchkocht und wieder heiss filtrirt. Diese letztere Operation mit dem Rückstande geschieht noch einmal. Die gesammelten colirten Flüssigkeiten werden bis auf 40 Th. eingedampft, dann filtrirt und nach und nach mit Salzsäure versetzt, bis

sich keine Benzoësäure mehr abscheidet. Das Präcipitat von Benzoësäure wird in einen Spitzbeutel gebracht, mit etwas Wasser abgewaschen, ausgepresst, nun in 20 Th. kochendem Wasser gelöst, mit etwas kalkfreier Knochenkohle versetzt, umgerührt, und die noch kochendheisse Lösung filtrirt. Wenn nach dem Erkaltenlassen der Lösung die in Krystallen abgeschiedene Säure von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt ist, so kann man aus letzterer übrigens noch Benzoësäure gewinnen, wenn man sie mit kohlensaurem Natron sättigt, durch Eindampfen concentrirt und daraus durch Salzsäure die Benzoësäure abscheidet. Diese wird nach der vorhin angegebenen Weise gereinigt. — Weit leichter und bequemer ist die Darstellung bei Anwendung von Natroncarbonat in Stelle der Kalkerde. 25 Th. feingepulv., gesiebte Benzoë werden in einem irdenen Topf, der im Sandbade steht und der 50 Th. warmes Wasser enthält, gegeben und durch Agitiren mit einem hölzernen Spatel mit dem Wasser gut gemischt. Dann setzt man 5 Th. krystallisirtes Natroncarbonat in 3—4 Portionen getheilt nach und nach hinzu Wenn nach einer halbtägigen Digestion eine kleine Probe beim Vermischen mit Säure nicht mehr aufbraust, so setzt man noch $\frac{1}{2}$—1 Th. Natroncarbonat hinzu, bis nach einigem Umrühren eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure aufbraust. Dieser letztere Zusatz von Natronsalz ist nur bei Benzoësorten nöthig, welche sehr reich an Säure sind. Nach zweitägiger Digestion setzt man noch 40 Th. Wasser zu, rührt um und erhitzt, bis die Mischung einigemale aufkocht und das Harz zu einer Masse zusammenfliesst. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird durch ein Colatorium gegossen. Man lässt den Harzkuchen erkalten, zerstampft und übergiesst ihn mit 50 Th. warmem Wasser, kocht noch einmal auf und colirt. Beide Colaturen werden gemischt, bis auf ungefähr 25 Theile durch Abdampfen eingeengt, und nach dem Erkalten in einem halb anzufüllenden Topf nur allmälig und unter Umrühren mit so viel roher Salzsäure versetzt, bis in einigen abfiltrirten Tropfen der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung von Benzoësäure mehr stattfindet. 5—6 Theile Salzsäure werden ausreichen. Nach 3—4 Stunden bringt man die breiige Masse auf ein Colatorium oder in einen Spitzbeutel aus Leinwand, lässt ablaufen, spült mit circa 10 Th. recht kaltem Wasser nach und presst aus. (Abgelaufene Flüssigkeiten und Waschwasser werden aufgehoben, da sie noch etwas Benzoësäure enthalten). Der aus unreiner Benzoësäure bestehende Presskuchen wird zerbrochen, an einem lauwarmen Orte vor Staub geschützt getrocknet und gewogen, hierauf in einem Glaskolben oder in einem geeigneten Porcellan- oder blanken Kupfergefäss mit der 22—25fachen Menge warmen Wassers übergossen und bis zum einmaligen lebhaften Aufkochen erhitzt. Die Benzoësäure geht hierbei in Lösung über und die anhängenden verunreinigenden Harztheile scheiden sich als braune Massen theils an der Oberfläche, theils am Grunde der Lösung ab. Die Lösung muss kochend heiss, wie sie ist, durch ein Filter von Fliesspapier gegossen worden. Hat man keinen Trichterwärmer*) zur Hand, so genügt eine über ein Gazecolatorium ausgebreitete und angefeuchtete Fliesspapierscheibe als Filter. Sollte gegen das Ende der Filtration der stets im kochend heissen Zustande befindlichen Säurelösung eine Ausscheidung von Säurekrystallen stattfinden, so giebt man nach der Filtration das Colatorium mit Inhalt in das Kochgefäss zurück, übergiesst wiederum mit etwas kochendem Wasser, kocht auf und filtrirt. Die erkaltende Colatur gesteht in Folge der in Krystallen ausscheidenden Benzoësäure zu einem Magma. Nach einem Tage bringt man den Krystallbrei auf ein Colatorium, presst ihn mit den Händen sanft aus und giebt die Benzoësäure vorläufig in ein porcellanenes Kasserol. Mit den bei diesen Operationen gesammelten Nebenflüssigkeiten, welche Benzoësäure enthalten, kocht man Colatorien und Filter aus sättigt die Colatur mit Natroncarbonat, filtrirt, engt ein und fällt daraus die Benzoësäure mit Salzsäure. Auch dieser Benzoësäurerest wird der vorhin in ein Kasserol gegebenen Benzoësäure zugegeben. Ein Sammeln der Benzoësäure durch Abdampfen und Concentriren ihrer Lösungen ist desshalb nicht ausführbar, weil ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure mit dem Wasser verdampft. Die gesammelte Benzoësäure wird mit circa der 25fachen Menge destill. Wasser übergossen, entweder mit einem doppelten Gewicht 25 proc. Salpetersäure versetzt und einige Minuten gekocht, oder mit gereinigter (kalkfreier) Thierkohle einige Stunden digerirt, aufgekocht und filtrirt.

---

*) Einen Trichterwärmer beschrieben und durch Illustration erläutert findet man in meinem Kommentar zur 7. Ausgabe der Pharmacopoea Borussica (1865).

Das Filtrat lässt man in der Ruhe langsam erkalten, um möglichst grossblättrige Krystalle zu erlangen. Hatte man Salpetersäure angewendet, so müssen die Krystalle mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Die Salpetersäure färbt die Lösung gelbroth, die abscheidenden Säurekrystalle sind aber nach dem Abwaschen farblos.

Der Harzrückstand aus dieser Darstellung der Benzoësäure wird getrocknet und kann zu Räucherzwecken verwendet werden.

Eigenschaften der offic. sublim. Benzoësäure.

Die officinelle sublimirte Benzoësäure stellt ein lockeres Haufwerk aus mehr oder weniger langen zarten weichen biegsamen, weissen oder gelblichen, atlasglänzenden Krystallen dar, von kratzend scharfem, mässig saurem Geschmack und von zwar schwachem, aber angenehmem Vanillengeruch, welcher von einem den Krystallen mechanisch anhaftenden flüchtigen Oele des Benzoëharzes herrührt. Die Krystalle sind, wenn dieses Oel in grösserer Menge anhängt und es bei einer Sublimationswärme bei 200° entstand, nicht immer farblos, sondern gelblich gefärbt, welche Farbe unter Einfluss von Licht und Luft dunkler und bräunlich wird. Dieser Umstand macht übrigens die Benzoësäure nicht verwerflich. In chemischer Beziehung ist die durch Sublimation gewonnene Säure von der auf nassem Wege abgeschiedenen nicht verschieden. Sie ist wie diese letztere nach der dualistischen Ansicht das einfache Hydrat, $C^{14} H^5 O^3 + HO$, nach der Ansicht der modernen Chemie $C_7 H_6 O_2$.

Die Benzoësäure krystallisirt aus ihren Lösungen und auch sublimirend unter Bildung biegsamer, farbloser, atlasglänzender Tafeln, Lamellen oder langer zarter Nadeln, löslich in 600 Th. Wasser von 0°, in 200 Th. Wasser von 15° und 20 Th. Wasser von 100°, in 3 Th. kaltem und gleichviel kochendem Weingeist, in 25 Th. Aether, in 6—7 Th. Chloroform, auch in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroläther. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Säurekrystalle schmelzen bei 121°, unter Wasser schon bei 102°, verdampfen leicht in Begleitung von Wasserdämpfen, sublimiren langsam schon unter dem Kochpunkte des Wassers, kochen und destilliren aber bei 240° unverändert. Die Benzoësäuredämpfe reizen zu heftigem Husten. In hoher Temperatur, besonders mit einem mehrfachen Gewicht Bimstein oder Kalk erhitzt zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure.

Benzoësäurehyerat		Kalkerde		Kalkcarbonat		Benzol
$C^{14} H^5 O^3 + HO$	und	$2\,CaO$	geben	$2\,(CaO, CO^2)$	und	$C^{12} H^6$
$C_7 H_6 O_2$	und	CaO	geben	$C\,Ca\,O_3$	und	$C_6 H_6$
Benzoësäure		Calciumoxyd		Calciumcarbonat		Benzol

Bildung der Benzoësäure aus andern Substanzen.

Die Benzoësäure, welche beim Zeugdruck und der Darstellung vieler Theerfarben eine ausgebreitete Anwendung findet, wird in grossen Mengen aus dem Harne der Pferde und Rinder, aus Naphthalin und aus Benzylchlorid durch Einwirkung der Salpetersäure dargestellt. Im Harne der Herbivoren befindet sich Hippursäure (Benzursäure), welche sich durch Einwirkung von Fermenten, Alkalien oder Säuren unter Beihilfe von Wasser in Benzoësäure und Glykokoll umsetzt.

Hippursäurehydrat		Wasser		Glykokoll		Benzoësäurehydrat
$C^{18} H^8 NO^5, HO$	und	$2\,HO$	geben	$C^4 H^5 NO^4$	und	$C^{14} H^5 O^3, HO$

oder nach der modernen Ansicht

$$\left.\begin{matrix} C^9 H^8 NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{geben} \quad C_2 H_5 NO_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

oder

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_2 O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{geben} \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_2 O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Hippursäure — Wasser — Glykokoll (Glykelamidsäure, Leimzucker) — Benzoësäure

Der Harn wird, wenn er stark sauer ist, durch Natroncarbonat nur bis zu geringer bleibender saurer Reaction gebracht auf ein halbes oder ⅓ Volum abgedampft, einen Tag bei Seite gestellt, filtrirt, mit Salzsäure versetzt, erwärmt und wiederum 24—48 Stun-

den an einem kalten Orte bei Seite gestellt. Die dann abgeschiedenen Krystalle werden abgewaschen und noch feucht mit roher Salzsäure digerirt, 15 Minuten gekocht und bei Seite gestellt. Die nun gesammelten Benzoësäurekrystalle werden durch Behandeln mit Salpetersäure, Thierkohle und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ein schwach urinöser Geruch lässt diese Säure leicht von der aus Benzoë dargestellten unterscheiden. Obgleich sie chemisch nicht von letzterer verschieden ist, zeigen doch einige ihrer Salze eine verschiedene Löslichkeit und sie selbst ein anderes Verhalten gegen Kalihypermanganat.

Die Darstellung aus Phtalsäure wird von der Firma Laurent & Castelhaz in Paris im Grossen betrieben. Naphtalin, ein wenig verwerthetes Produkt der trocknen Destillation aus fossilen Vegetabilien, wird durch Behandeln mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeführt, diese Säure an Kalk gebunden, das Kalkphtalat mit einem gleichen Aeq. Kalkhydrat gemengt und bei Luftabschluss einige Stunden auf 330—350° erhitzt, bei welcher Temperatur es in Benzoat (benzoësauren Kalk) und Carbonat (kohlensauren Kalk) zerfällt.

Phtalsäure — Kohlensäureanhydrid — Benzoësäure

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ minus } CO_2 \text{ giebt } \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) verwandelt sich durch Oxydation, z. B. längere Zeit mit der Luft in Berührung, in Benzoësäure

Benzoësäurealdehyd — Sauerstoff — Benzoësäure

$$2\,C_7H_6O \text{ und } \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \text{ geben } 2\,C_7H_6O_2$$

Prüfung der sublimirten Benzoësäure.

Der angenehme vanillenartige Geruch ist vorzugsweise ein Erkennungszeichen der aus dem Benzoëharze direct sublimirten Säure, obgleich eine auf nassem Wege aus der Benzoë abgeschiedene Säure mit etwas Benzoëharz gemischt der Sublimation unterworfen, denselben Vanillengeruch ausduftet. Zum Glück ist dieser Geruch oder der Stoff, welchem dieser Geruch angehört, in therapeutischer Beziehung ohne besonderen Werth und wohl nur eine elegante Eigenschaft der Säure. Auf Platinblech behutsam erhitzt, schmilzt die Säure, ein farbloses oder gelbliches Fluidum bildend (eine rothe Färbung deutet auf Hippursäure) und stärker erhitzt verwandelt sie sich in leicht entzündliche Dämpfe und verbrennt ohne Rückstand. (Eine grünliche Flamme deutet auf eine Verfälschung mit Borsäure, welche auch zum Theil als glasiger Rückstand hinterbleibt. Ein kohliger Rückstand kann von Hippursäure herrühren. Man giebt circa 0,2 Gm. der Säure in ein trocknes Reagirglas und übergiesst mit cinca 60 Tropfen Chloroform. Es findet eine Lösung statt, welche in Folge eines geringen Feuchtigkeitsgehaltes der Säure etwas trübe sein kann, an deren Grunde wie Oberfläche sich aber Abscheidungen ansammeln, wie Oxalsäure, Kalkbenzoat, Gyps, Borsäure, Zucker, Tartrate. In einem Probircylinder übergiesst man circa 0,15 Gm. der Säure mit 6—8 CC. dest. Wasser, schüttelt einige Male um und versetzt mit Kalihypermanganatlösung bis zur dunklen violetten Färbung bei Durchsichsichtigkeit der Flüssigkeit. Bei Harzbenzoësäure tritt innerhalb 5 Minuten gewöhnlich keine Farbenveränderung ein, bei Gegenwart von Hippursäure, Harnbenzoësäure und Zimmtsäure erfolgt dieselbe sofort. Zimmtsäure erkennt man speciell an dem Bittermandelölgeruch, wenn man 0,5 Gm. der Benzoësäure in 10 CC. kochendem Wasser löst, mit 2—3 CC. verdünnter Schwefelsäure und dann mit einigen CC. einer 1/100 Kalihypermanganatlösung versetzt und erwärmt.

Aufbewahrung.

Die aus dem Benzoëharze direct sublimirte und officinelle Benzoësäure bewahrt man an einem nicht warmen Orte in gut verschlossenen Gläsern mit weiter Oeffnung vor Licht geschützt auf, weil das der Säure anhängende wohlriechende Oel sich unter Licht- und Lufteinfluss bräunt und auch zum Theil von den Säurekrystallen sondert.

Die sublimirte Harzbenzoësäure findet nur medicinische Anwendung, dagegen wird die billige aus Hippursäure oder Phtalsäure bereitete Benzoësäure in grossen Mengen beim Zeugdruck und bei der Darstellung von Anilinblau und anderen Theerfarben verbraucht. Die Benzoësäure wird in den thierischen Organismus eingeführt in Hippursäure umgesetzt und als solche durch den Harn abgeschieden (Zimmtsäure erleidet dieselbe Umwandlung). Wenn dieser Vorgang als der Ausgangspunkt der Heilwirkung der Benzoësäure angenommen wird, so würde es gleichgültig sein, ob sublimirte oder aus wässriger Lösung krystallisirte Säure zur Verwendung kommt, denn die unendlich kleine Spur flüchtigen Oels, welches der sublimirten Säure anhängt, ist sicher in Bezug auf eine Wirkung gegenstandslos. Früher glaubte man, dass der Uebergang der Benzoësäure in Hippursäure auf Kosten der Harnsäure stattfinde und sich desshalb die Benzoësäure in allen den Krankheiten, welchen eine Ueberhäufung der Harnsäure zum Grunde liegt, heilkräftig erweisen müsse; wie jedoch durch Versuch constatirt ist, wird die Quantität der Harnsäure dadurch nicht verringert. Benzoësäure bewirkt starken Schweiss und macht einen sauren Harn. Man wendet sie noch bei stockendem Auswurfe, schleimigem Asthma, chronischem Lungenkatarrh, bei alten Leuten bei Lungenentzündungen mit in Aussicht stehender Lungenlähmung, bei Histerie, Bleichsucht etc. an. Sie gilt als Stimulans, Nervinum, Diaphoreticum. Dosis 0,1 — 0,2 — 0,3 zwei bis vierstündlich. Im Uebrigen ist die Benzoësäure äusserlich angewendet ein mildes Desinficiens.

Anwendung.

Acidum boricum.

Borsäure. Boraxsäure. Acĭdum borĭcum. Acidum boracĭcum. Sal sedatīvum Hombergĭi. *Acide borique. Boracic acid.*

Weisse lamellenförmige Krystalle, von Perlmutterglanz und kaum saurem Geschmack, erhitzt schmelzen sie zuerst, Wasserdämpfe ausstossend, alsdann geben sie eine Masse, welche beim Erkalten zu einem durchscheinenden Glase erstarrt.

Sie sei in sechsundzwanzig Theilen kaltem Wasser, in drei Theilen heissem Wasser und auch in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung darf weder durch Silbernitrat, noch durch Chlorbaryum getrübt, noch durch Schwefelcyankalium roth gefärbt werden.

Geschichtliches.

Obgleich BECHER schon 1675 die Borsäure dargestellt zu haben scheint, so gilt doch WILHELM HOMBERG, Leibarzt des Herzogs von Orleans und Erfinder des Homberg'schen Phosphors, als der Entdecker (1702). Daher hat die Borsäure auch den Namen *sal sedativum Hombergii* erhalten. Er fand sie, als er Borax und Eisenvitriol destillirte. Der jüngere GEOFFROY wies (1732) die Borsäure als einen an Natron gebundenen Bestandtheil im Borax nach und lehrte sie daraus durch Schwefelsäure abscheiden.

Vorkommen in der Natur.

Die Borsäure findet sich fest als Sassolin (in der Nähe von Siena bei Sasso gegraben) in grösserer Menge gelöst in den heissen Quellen und gasförmig in den Fumarolen der Toscanischen Maremmen, ferner als Natronborat im Borax und Tinkal, an Kalk gebunden im Borocalcit, Datolith, Botryolith, an

Magnesia gebunden im Boracit und Stassfurtit ($2[3MgO, 4BO^3] + MgCl$), an Kalkerde und Natron gebunden im Boraxkalk (Boronatrocalcit), welcher letzterer sich bei Iquique in Chili, wo auch der Chilisalpeter gegraben wird, in einem grossen Lager findet und von dort nach Europa gebracht und zur Boraxdarstellung verwendet wird.

Darstellung.

Die Borsäure für therapeutische Zwecke wird aus dem Borax, Natronbiborat, abgeschieden und zwar mittelst Salpetersäure, weil bei der Abscheidung durch Schwefelsäure und auch durch Salzsäure die ausscheidende Borsäure kleine Mengen dieser Säuren aufnimmt, welche sich nicht durch Auswaschen mit Wasser, wohl aber durch Erhitzen der Borsäure entfernen lassen. Man löst 10 Th. Borax in 30 Th. kochendheissem destill. Wasser, filtrirt heiss und versetzt die heisse Lösung mit 6 Th. einer Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. oder mit $11^3/_4$ Th. einer Säure von 1,180 spec, Gew. und stellt einen Tag hindurch an einem sehr kalten Ort bei Seite. Nach dieser Zeit sammelt man den abgeschiedenen Krystallbrei in einem leinenen Colatorium, drückt ihn aus, löst ihn nochmals in 19—20 Th. kochendem destill. Wasser und stellt ihn zur Krystallisation bei Seite. Der nun gesammelte und ausgedrückte Krystallbrei wird in sehr gelinder Wärme getrocknet. Zu diesen Operationen ist nur ein eisenfreies, also reines destill. Wasser und eine eisenfreie Salpetersäure zu verwenden, im anderen Falle schlagen sich die Eisenoxydtheile auf die zarten Krystallschuppen nieder und färben sie gelblich.

Theorie der Borsäure-darstellung.

Borax ist eine Verbindung von 2 Aeq. Borsäure mit 1 Aeq. Natriumoxyd, also ein Natronbiborat ($NaO, 2BO^3 + 10HO$). Wird der Lösung eines Aeq. Borax 1 Aeq. Salpetersäure (NO^5) zugesetzt, so verbindet sich letztere mit dem Natronäquivalent, es entsteht das leichtlösliche Natronnitrat (salpetersaures Natriumoxyd, NaO, NO^5) und beide Aeq. Borsäure, welche schwerlöslich in Wasser ist, scheiden mit Krystallwasser verbunden aus.

$$\underset{\text{Borax}}{NaO, 2BO^3\ (+\ aq.)}\ \text{und}\ \underset{\text{Salpetersäure}}{NO^5}\ \text{geben}\ \underset{\text{Borsäurehydrat}}{2\,(BO^3,\ 3\,HO)}\ \text{und}\ \underset{\text{Natronnitrat}}{NaO, NO^5}.$$

Die moderne Chemie benennt den Borax Natriumborat und betrachtet ihn als das Binatriumsalz des zweiten Anhydrids einer unbekannten Tetraborsäure:

$$\underset{\text{Tetraborsäure}}{\left.\begin{array}{ll} B''' & \left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \end{array}\right\}}\ \text{minus}\ 2\ \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O}\quad \text{ergiebt}\quad \underset{\text{Tetraborsäureanhydrid.}}{\left.\begin{array}{ll} B''' & \left\{\begin{array}{l}O''\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{OH\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \end{array}\right\}}$$

Die Abscheidung der Borsäure erfolgt also nach dem Schema

$$\underset{\text{Natriumborat}}{\left.\begin{array}{ll} B''' & \left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}O\,Na\\O\end{array}\right. \\ B''' & \left\{O\,Na\right. \\ B''' & \left\{\begin{array}{l}O\\O''\end{array}\right. \end{array}\right\}} + 10\ aq.\ \text{und}\ 2\underset{\text{Salpetersäure}}{\left(\left.\begin{array}{l}NO_2\\H\end{array}\right\}O\right)}\ \text{geben}\ 4\underset{\text{Borsäurehydroxyl}}{\left(\left.\begin{array}{l}B'''\\H_3\end{array}\right\}O_3\right)}\ \text{und}\ 2\underset{\text{Natriumnitrat.}}{\left(\left.\begin{array}{l}NO_2\\Na\end{array}\right\}O\right)}$$

Oder nach der contrahirten Molekularstrukturformel:

$$\left.\begin{matrix}B_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_7 + 10\,aq^{\cdot} \text{ und } 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) \text{ geben } 4\left(\left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right) \text{ und } 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix}\right\}O\right)$$

Aus der typischen Formel der Borsäure ergiebt sich, dass die Borsäure eine dreibasische Säure ist.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid.}}{B_2O_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} \text{ geben } \underset{\text{Borsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)}$$

Bei 100° verliert sie ein Molekül Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ und geht in das erste Anhydrid $\left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O$ über, und 2 Moleküle dieses Anhydrids verlieren wiederum in der Rothgluth ein Molekül Wasser und bilden dann das gewöhnliche Borsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Erstes Borsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ geben } \underset{\text{Borsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}O_3} \text{ und } \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Eigenschaften der Borsäure.

Die krystallisirte Borsäure stellt weisse oder wenig durchsichtige, seideglänzende, schuppenartige, fett anzufühlende, sechsseitige Krystallchen dar. Sie ist geruchlos, fast geschmacklos oder von kaum merklich saurem Geschmack, löslich in 3 Th. kochendem, in 26 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und in 6 Th. 90proc. Weingeist. Die weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme. Eine Eigenthümlichkeit der Borsäure ist, dass ihre Lösung Lackmusblau in Weinroth, und Curcumagelb in Braunroth umändert. Die letztere Reaction tritt um so sichtlicher hervor, wenn man das mit der Borsäurelösung getränkte Curcumapapier abtrocknen lässt. Befeuchtet man nun das gebräunte Curcumapapier mit verdünnter Kalilauge, so geht das Braun in Blau über. Die Bräunung des Curcumapapiers durch Borsäure wird durch die Gegenwart freier Salzsäure nicht gehindert oder gestört. Die Borsäure, vom Wasser befreit, ist eine auch in stärkster Gluth fixe Substanz, dagegen verdampft sie reichlich in wässriger und in weingeistiger Lösung mit den Dämpfen des Lösungsmittels. Die krystallisirte Säure verliert beim Erhitzen bis zu 100° die Hälfte ihres Wassergehaltes, und in der Rothgluth verliert sie ihr ganzes Wasser, zu einer durchsichtigen Masse schmelzend, welche erstarrt mit durchsichtigem Glase Aehnlichkeit hat.

Die Borsäure gelangt in verschiedener Reinheit in den Handel. Die aus Toscana kommende, sogenannte rohe Borsäure enthält immer noch 8—12 Proc. Verunreinigungen, welche durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden können. Diese Waare wird nur in den Boraxraffinerien und zu Glasuren der Fayencegeschirre verwendet. Die geschmolzene Borsäure des Handels ist ziemlich rein und findet in chemischen und metallurgischen Processen Anwendung. Die reine krystallisirte Säure, aus den chemischen Fabriken bezogene, ist die officinelle.

Prüfung.

Die Pharmakopoë verlangt, dass die Borsäure frei von Schwefelsäure, Salzsäure und Eisenoxyd sein soll, und sich also ihre wässrige Lösung gegen Lösungen von Chlorbaryum, Silbernitrat und Schwefelcyankalium (Rhodankalium) indifferent verhalte. Jene Verunreinigungen sind sicher nicht gegenwärtig, wenn man die Säure nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet.

Anwendung.

Der angebliche Entdecker der Borsäure, HOMBERG, gebrauchte dieselbe als ein beruhigendes Mittel bei Fieberdelirien, bei Nervenleiden, Krämpfen; heute wird sie kaum noch von den Aerzten angewendet. Mitunter fordert man sie in den Apotheken als ein mildes Beizmittel in schmerzhaften hohlen Zähnen. Häufiger benutzt man sie in der Technik, wie z. B. zu Glasuren, Emailleflüssen, bei Bereitung des Flintglases, beim Eisenguss, zur Färbung des Goldes, zur Erzeugung grüner Weingeistflammen.

Acidum carbolicum crudum.

Rohe Carbolsäure. Acĭdum carbolĭcum crudum. Acidum phenylĭcum crudum.

Eine röthlich braune, mehr oder weniger durchsichtige, stark empyreumatisch riechende, in Wasser sehr wenig, in Weingeist leichter, in heisser Aetznatronlauge grössten Theils lösliche Flüssigkeit. Hundert Theile sollen mindestens funfzig Theile reine Carbolsäure enthalten.

Acidum carbolicum crystallisatum.

Carbolsäure. Phenylsäure. Phenylalkohol. Phenol. Acĭdum carbolĭcum crystallisātum. Acidum phenylicum. *Acide phénique Acide carbolique. Phénol. Carbolic acid.*

Eine krystallinische, neutrale, farblose oder kaum röthliche, aus langen zugespitzten Krystallen bestehende Masse von eigenthümlichem Geruche und sehr beizendem Geschmacke, geglüht mit weisser Flamme verbrennend, bei einer Wärme von 25 oder 30° (rein und wasserfrei bei 42°) schmelzend, bei ungefähr 180° siedend, in kaltem Wasser wenig löslich, mit jeder Menge Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin mischbar, mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchschüttelt wegen eines geringen Wassergehalts eine etwas trübe Flüssigkeit gebend. Geschmolzen sei sie ungefähr von einem specifischen Gewichte von 1,060.

Mit wenigstens funfzig, höchstens sechzig Theilen kaltem Wasser oder mit einer kleinen Menge Aetznatronflüssigkeit zusammengeschüttelt gebe sie eine klare Lösung. Die wässrige Lösung färbt sich, mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit gemischt, eine Weile andauernd violett.

Sie werde mit Vorsicht aufbewahrt.

Geschichtliches.

Im Jahre 1832 hatte REICHENBACH das Kreosot aus Buchenholztheer dargestellt, welches sich schnell in den Arzneischatz einführte, und zwei Jahre darauf schied RUNGE die Carbolsäure aus dem Steinkohlentheer ab. Die Reindarstellung dieses interessanten Körpers jedoch gelang zuerst im Jahre 1840 dem franz. Chemiker LAURENT, welcher ihn mit dem Namen Phenyloxydhydrat belegte. RUNGE nannte ihn Carbolsäure, weil er ein Educt aus Kohle (*carbo*) war. Der Name Phenol wurde von GERHARDT eingeführt. Lange Zeit hielt man REICHENBACH's Kreosot und die Carbolsäure für identisch, und nannte nur die letztere zum Unterschiede von dem ersteren Steinkohlen-Kreosot. Erst in neuerer Zeit ermittelte man Reagentien, durch welche beide Kreosotarten von einander genau unterschieden werden können, und Prof. HUSEMANN in Göttingen hat das Verdienst, die Giftigkeit der Carbolsäure evident nachgewiesen und auch ein Gegenmittel des Giftes aufgefunden zu haben.

Vorkommen.

WÖHLER wies die Carbolsäure im Castoreum, STÄDLER im Harne der Menschen, Pferde und Rinder, REICHENBACH im stinkenden Thieröle nach. Sie ent-

steht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, der Knochen, des Holzes, der Benzoë, des Botanybayharzes (Harzes von *Xantorrhoea hastilis*), der Verbindungen der Salicylgruppe, Chinasäure etc.

Darstellung des rohen Kreosotöls.

Das Material, aus welchem die Carbolsäure im Grossen genommen wird, ist der bei der Leuchtgasbereitung als Nebenprodukt abfallende Steinkohlentheer, welcher einer fractionirten Destillation aus eisernen Blasen oder Retorten unterworfen wird. Das bis zu circa 170° gesammelte Destillat ist das leichte, das dann bei höherer Temperatur folgende Destillat das schwere Steinkohlentheeröl.

Das leichte Steinkohlentheeröl ist wenig gefärbt, dünnflüssig, von 0,7—0,85 spec. Gew., und enthält besonders Benzin (Benzol), dann Photogen und andere Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe dieses Destillats sind unter sich homolog,

Benzol	$= C^{12} H^6$	od. $C_6 H_6$	Siedepunkt 82°
Toluol	$= C^{14} H^8$	od. $C_7 H_8$	„ 110
Xylol	$= C^{16} H^{10}$	od. $C_8 H_{10}$	„ 138
Cumol	$= C^{18} H^{12}$	od. $C_9 H_{12}$	„ 166
Cymol	$= C^{20} H^{14}$	od. $C_{10} H_{14}$	„ 194 (?)

Das schwere Steinkohlentheeröl, welches bei einer Temperatur von 180—220° übergeht, ist dunkelbraun gefärbt, dickflüssiger als das leichte Oel und hat ein spec. Gew. von 0,9—1,2. Es enthält neben dem sogenannten Solaröle Pyrrol, Rosolsäure Naphtalin, Paraffin und andere ähnliche Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich aber Carbolsäure oder Phenol ($C^{12} H^6 O^2$ oder $C_6 H_6 O$) und den dem Phenol homologen Cresylalkohol, oder das Cresylphenol ($C^{14} H^8 O^2$ oder $C_7 H_8 O$).

In beiden Destillaten finden sich auch noch verschiedene andere Körper, wie z. B. Anilin, Pyridin, Picolin, Lutidin etc.

Bei einer 220° übersteigenden Hitze destilliren dunkelgefärbte Oele, und als Destillationsrückstand verbleibt Steinkohlentheerpech. In den Gasanstalten, in welchen die Darstellung der Carbolsäure besonders in Aussicht genommen ist, wird ein Destillat, welches zwischen dem leichten und dem schweren Steinkohlentheeröl bei einer Temperatur zwischen 180 und 210° übergeht, das sogenannte Mittelöl oder Kreosotöl, gesammelt. Es enthält gewöhnlich 30—40 Proc. Phenole (Kreosotöl). Die Flüssigkeiten, welche bei 140—180° und von 210—220° übergehen und circa 10—25 Proc. Phenole enthalten, kommen gewöhnlich, so wie sie sind, als rohe Carbolsäure in den Handel, selten unterwirft man sie noch einer Destillation, um sie von dem grössten Theile der Benzole und den schwersten Oelen zu befreien.

Behufs Reinigung der Carbolsäure wird das vorhin erwähnte Kreosotöl nochmals einer fractionirten Destillation aus schmiedeeisernen Blasen unterworfen. Eine solche Blase hat aber statt des Helmes einen Kronenaufsatz, einen cylinderförmigen schmiedeeisernen Helm, in welchem sich ein System übereinander stehender Teller, ebenfalls aus Schmiedeeisen gearbeitet, befindet. Jeder Teller hat in der Mitte ein Loch und am Rande, welcher sich der Aufsatzwandung dicht anschliesst, einige Ausschnitte. Aus dem Deckel des Aufsatzes steigt das Dampfleitungsrohr neben einem Thermometer hervor. Der Deckel ist mit dem Kühlgefäss verbunden. An und auf diesen Tellern findet nun eine Verdichtung derjenigen Stoffe statt, welche einen sehr hohen Siedepunkt haben, wie z. B. Naphtalin, welches bei mehr als 200° siedet, und von den Tellern in die Blase zurückfliesst, während die Kreosotöldämpfe bei einer Temperatur von 180—200 unverdichtet die Räume zwischen den Tellern durchwandernd in das Dampfleitungsrohr übertreten. Das Destillat enthält nun 50—60 Proc. Carbolsäure oder Phenol, natürlich immer noch begleitet von Cresol, kleinen Mengen Naphtalin und färbenden Stoffen.

Dieses letztere Destillat ist dasjenige, welches die Pharmakopöe als rohe Carbolsäure fordert. Es wäre mit rectificirtem Kreosotöl zu bezeichnen.

Darstellung der reinen Carbolsäure.

Das rohe rectificirte Kreosotöl erfordert eine umständliche Behandlung, um es völlig von allen färbenden Substanzen und Brandharzen, sowie von Resten des Naphtalins und dessen Isomeren, sowie dem Cresol zu befreien. Die Reinigung stützt sich zunächst auf die Eigenschaft des Phenols, mit starken Basen salzähnliche Verbindungen einzugehen. Das rectificirte Kreosotöl wird in grossen Behältern mit Aetznatronlauge von

nicht zu hoher Concentration mit Hilfe einer geflügelten Rührvorrichtung gemischt und dabei durch Wasserdampf, welcher durch ein geschlossenes spiraliges Rohr am Boden des Behälters geleitet wird, erwärmt. Durch diese 1 – 2 Stunden dauernde Digestion wird die Bildung von Natroncarbolat oder Natronphenylat befördert. Es gilt hier die Vorsicht, die genügende Menge Natronlauge und von derjenigen Verdünnuug zuzusetzen, dass die Lösung des Natroncarbolats klar und nicht milchig hervorgeht. Eine zu concentrirte Lauge würde auch Naphtalin und andere neutrale Substanzen auflösen.

Nach einiger Zeit der Ruhe zieht man die Natroncarbolatlösung, welche die untere Flüssigkeitsschicht bildet, in Bottige ab, welche durch Einströmen von Wasserdampf heizbar sind. Hier giebt man nun zu der bis auf circa 90° warm erhaltenen Flüssigkeit unter Umrühren so viel frische dicke Kalkmilch hinzu, bis sie weisslich und undurchsichtig zu werden anfängt. Dann erwärmt man über 12 Stunden weiter, während welcher Zeit sich an der Oberfläche der Kreosotlauge eine dichte rothe, mehr oder weniger schäumige Decke bildet, hauptsächlich aus Verbindungen von Kalk, Naphtalin harzartigen Substanzen, Brandharzen bestehend. Nach dem völligen Erkalten wird diese Decke sorgfältig abgenommen. Durch den einströmenden Wasserdampf findet zwar eine Verdünnung der Kreosotlauge statt, es wird aber dadurch die Abscheidung des Naphtalins um vieles gefördert.

Aus diesen Gefässen wird nun die Kreosotlauge in hölzerne hohe Fässer gegeben und hier mit einer nur geringen Menge Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew. versetzt, wo durch Naphtalin, Brandharze und Cresol zunächst abgeschieden werden, welche sich zu einer Schicht absondern und nach längerer Ruhe entfernen lassen. Von hier wird die Kreosotlauge möglichst klar in Bottige abgezogen, um sie in denselben durch eine Schwefelsäure von 1,5—1,6 spec. G. zu zersetzen, so dass neutrales Natronsulfat entsteht. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere ölige aus unreiner Carbolsäure, die untere aus einer concentrirten Natronsulfatlösung besteht. Letztere wird, ehe sie erkaltet und krystallisirt, abgelassen und die erstere einige Male mit geringen Mengen kaltem Wasser durchrührt und gewaschen, dann aber aus einer schmiedeeisernen Blase rectificirt und die bei 180—200° übergehende Flüssigkeit besonders ge sammelt. Was vor 180° destillirt, ist besonders Wasser, welches nur geringe Mengen Carbolsäure enthält.

Hat das Kreosotöl nach dieser Behandlung noch den unangenehmen Geruch nach gewissen eigenthümlichen Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelphenyl), so ist eine Behandlung mit Bleioxyd nothwendig. Man erhitzt das Kreosotöl in einer Destillirblase oder einem anderen passenden Gefäss bis auf circa 100° und setzt allmählig unter Umrühren eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatronlauge hinzu, bis jener widrige Geruch verschwunden ist oder vielmehr, bis eine herausgenommene Probe des Kreosotöls, mit Weingeist verdünnt und mit Bleioxydätznatronlösung versetzt und aufgekocht, aufhört, einen dunkelbraunen Bodensatz abzuscheiden. Nach dieser Operation wird das in ein Decanthirgefäss gebrachte und erkaltete Kreosotöl mit soviel nur schwach verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Natrons und Fällung gelösten Bleioxyds erforderlich ist. Ein sehr geringer Säureüberschuss ist ohne Nachtheil. Nach mehrtägigem Absetzenlassen wird das Kreosotöl klar abgezogen.

Die nun vom grössten Theile Wasser und auch von Schwefelverbindungen befreite Carbolsäure wird in eine kupferne Destillirblase gegeben und darin mit soviel fein zerriebenem Kalichromat und einer dieser letzteren entsprechendem äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, als nöthig ist, um die noch anhängenden färbenden und brandharzigen Substanzen zu oxydiren und zu zerstören. 300 – 400 Th. der rohen Carbolsäure erfordern circa 1 Th. Kalichromat. Das Destillat wird fractionirt. Es muss farblos sein, im anderen Falle wird es zurückgegeben und der Schwefelsäure- und Kalichromatzusatz gesteigert. Man lässt nun das Carbolsäuredestillat einige Wochen stehen, während welcher Zeit es sich nicht oder mehr oder weniger färbt. Im letzteren Falle wird die Carbolsäure nochmals an Natron gebunden, durch Schwefelsäure abgeschieden, gewaschen, mit Kalichromat und Schwefelsäure, nur mit geringeren Mengen dieser Substanzen, behandelt, destillirt, um sie endlich aus Glasretorten zu rectificiren, in Gefässe zu füllen, darin in Räumen von 10 bis 5° Wärme langsam erstarren zu lassen und den flüssigen Theil sorgfältig von der Krystallmasse abzugiessen.

Eigenschaften der officinellen rohen Carbolsäure.

Die von der Pharmakopöe recipirte rohe Carbolsäure soll mehr oder weniger durchsichtig sein. Damit ist nur eine Durchsichtigkeit einer circa centimeterdicken Schicht gemeint, denn in dickerer Schicht ist eine rohe Carbolsäure des Handels kaum durchsichtig zu nennen. Als Hauptkriterium der Güte ist ein Gehalt von mindestens 50 Proc. Carbolsäure aufgestellt, ohne einen Modus der Gehaltsbestimmung anzugeben. Eine rohe Carbolsäure, welche 50 bis 60 Proc. reine Säure enthält, ist andererseits nicht vollständig und nur so weit in Aetznatronlauge bis zu 60 — 70 Proc. löslich, als sie Carbolsäure und Wasser enthält. Dagegen ist eine rohe Carbolsäure, welche über 85 Proc. Carbolsäure enthält, in jedem Verhältniss mit Aetznatronlauge klar mischbar. Im Ganzen geht aus der gegebenen Charakteristik der rohen Carbolsäure hervor, dass die Pharmakopöe kaum das oben als rectificirtes Kreosotöl bezeichnete Präparat fordert. Die Bestimmung des Gehalts der rohen Carbolsäure kann, wenn der Gehalt nicht 70 Proc. übersteigt, in folgender von HAGER angegebeneu Weise geschehen.

Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure.

Zunächst stellt man sich eine concentrirte Aetzkalilauge durch Auflösen von geschmolzenem Aetzkali in Wasser dar. Dieselbe hat ungefähr ein Gewicht von 1,4 bis 1,35. Zehn Vol. derselben mischt man mit 10 Vol. 90 proc. Weingeist und schüttelt um. Diese Mischung scheidet sich wiederum in zwei Schichten, und nun tröpfelt man soviel destillirtes Wasser hinzu, bis unter sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich $2^1/_2$ Vol. Wasser hin. Von dieser klaren Kalilauge wird 1 Vol. mit einem gleichgrossen Volum der rohen Carbolsäure stark durchschüttelt, und zwar giesst man in einen ca. 20 Cm. langen und 1,2—1,4 Cm. weiten Reagircylinder zuerst eine 5 Cm. hohe Schicht der Lauge, darauf eine 5 Cm. hohe Schicht der rohen Carbolsäure, verschliesst mit dem Finger und schüttelt kräftig durcheinander. Es entsteht eine trübe Flüssigkeit, welche man, um ihre Scheidung zu befördern, bis beinahe zum Aufkochen erwärmt und dann bei Seite stellt. Enthält die rohe Carbolsäure mehr als 30 Proc., so findet durch die Mischung allein schon eine merkliche Selbsterwärmung statt. Nach dem Erkalten hat sich die Mischung in zwei Schichten geschieden, eine untere rein schwarzbraune und eine obere trübe und daher etwas hellere. Die Grenze zwischen beiden Schichten lässt sich, von oben betrachtet, recht gut erkennen und die Vermehrung der unteren Schicht durch Anlegen eines Centimeterstabes abschätzen. Um nun aber die Höhe der unteren Schicht noch sicherer zu erkennen, giebt man eine circa 5—8 Cm. hohe Schicht Petroleumbenzin dazu, durchschüttelt nur sanft und stellt bei Seite. Die obere Schicht hat sich dann in dem Benzin gelöst, ist durchsichtig geworden und das Niveau der unteren Schicht leicht erkennbar. Zweckmässig ist es dann immer noch, die untere Schicht gelind zu erwärmen, um etwa darin hängen gebliebene Benzinbläschen zum Aufsteigen zu bringen. Nach dem Erkalten misst man dann wiederum, um wie viel die Höhe der unteren Schicht zugenommen hat, welches die Menge roher Carbolsäure angiebt, die in dem zu prüfenden Kreosotöle vorhanden ist. Hat z. B. bei einem Volum von 5 Cm. Höhe die alkalische Schicht um 1 Cm. zugenommen, so enthält das Kreosotöl $^1/_5$ Vol. oder 20 Vol. Proc. rohe Carbolsäure. Wie durch Versuch gefunden ist, erhält man dafür die Gewichtsmenge reiner Carbolsäure, wenn man $^1/_6$ der Vol. Procentzahl abzieht. Im vorerwähnten Beispiele würde also der Gehalt an reiner Carbolsäure annähernd 16,7 Gewichtsprocente betragen.

Man kann auch das rohe Kreosotöl mit wässriger Kalilauge schütteln und absetzen lassen, die Scheidegrenze zwischen beiden Schichten ist dann aber kaum und nur bei darauffallendem Sonnenschein zu erkennen, und wenn man dann mit

Benzin die obere Schicht aufnimmt, so ist sie so dunkel gefärbt, dass die Grenze beider Schichten nicht zu erkennen ist.

Den Probecylinder kann man sich leicht dadurch herstellen, dass man an denselben einen Centimeterstab anlegt und nun mit dem Diamant in Höhen der Centimeter Theilstriche macht.

Beträgt der Carbolsäuregehalt mehr als 70 Proc., was daran erkannt wird, dass das mit der rohen Carbolsäure geschüttelte Benzin nur sehr wenig an Volum zunimmt, so bestimmt man den Gehalt in der Weise, dass man in einem porcellanenen Schälchen 50 Gm. Bleioxyd mit 5 Gm. der Carbolsäure durchmischt und das Gemisch, nachdem es zuerst einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, in gelinder Wärme, welche 70° nicht übersteigt, austrocknet. Der Gewichtsverlust kommt hier hauptsächlich auf den Wassergehalt, das Resultat ist jedoch immer nur ein annäherndes.

Eigenschaften der reinen offic. Carbolsäure.

Die Charakteristik, welche die Pharmakopöe von der reinen Carbolsäure giebt, beweist, dass auch von dieser Waare nicht die reinste Sorte gehalten werden muss, denn heute ist eine Carbolsäure, von welcher man sagt, dass sie kaum röthlich sein soll, kein gutes Präparat. Andererseits sagt die Pharmakopöe, dass sie in kaltem Wasser wenig löslich sei, obgleich die Grösse des Löslichkeitsverhältnisses der Carbolsäure zum Wasser zum Theil ein Urtheil über den Werth der Waare zulässt. Eine völlig reine Carbolsäure giebt mit 17—20 Th. Wasser von mittlerer Temperatur eine völlig klare Lösung. Die reine Säure des Handels enthält allerdings oft so viel Cresylalkohol, dass man damit noch nicht mit 60 Th. Wasser eine klare Lösung gewinnen kann. Da man jetzt jedoch in Deutschland eine sehr reine Carbolsäure fabrikmässig darstellt, so hätte die Pharmakopöe eine solche auch recipiren müssen. Der Geruch der reinen Säure ist ein wenig unangenehmer und kann leicht durch irgend eine geringe Menge eines wohlriechenden Oeles verdeckt werden. Je reiner eine Carbolsäure ist, um so weniger unangenehm ist auch ihr Geruch. Die minder reine Säure, wie sie die Pharmakopöe fordert, ist von widrigem unangenehmem Geruche, der kaum durch grössere Mengen wohlriechender Oele zu verdecken ist. Hoffentlich werden hier die Apotheker die Forderungen der Pharmakopöe selbstwillig steigern und nur eine reine Carbolsäure, welche farblos ist, bei 39—44° schmilzt, und sich mindestens in 20—25 Th. Wasser klar löst, vorräthig halten.

Ferner ist gesagt, dass die reine Carbolsäure aus langen zugespitzten Krystallen bestehe. Diese Krystalle bilden kein Kriterium der Reinheit, ihre Bildung scheint sogar durch einen gewissen Gehalt Cresylalkohol bedingt zu werden. Die reine Säure scheidet weniger in einzelnen Krystallen aus, sondern erstarrt zu einer weichen eisähnlichen langfasrigen Masse, während eine weniger reine Säure starke, bis 3 Cm. lange, durchsichtige Prismen bildet.

Eigenschaften der reinen Carbolsäure im Allgemeinen.

Die reine Carbolsäure oder das Phenol bildet lange farblose, bei 41 bis 44° zu einer farblosen, dicklich fliessenden Flüssigkeit schmelzende Krystalle. Diese farblose, dicklich fliessende Flüssigkeit, ungefähr von 1,066 spec. Gew., erstarrt wenige Grade unter 40° wiederum krystallinisch und geräth bei 182° ins Sieden. Ein Gehalt bis zu 7 Proc. Wasser macht, dass die Carbolsäure auch bei mittlerer Temperatur flüssig bleibt. Der Geruch ist eigenthümlich und schwach kreosotartig, der Geschmack brennend und dem Geruch entsprechend. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Weingeist, Eisessig, Glycerin, ätherischen und fetten Oelen ist sie klar mischbar, nicht mit Petroläther und Benzin aus Petroleum. Ein Gehalt von 2 Proc. Wasser macht, dass die Mischung mit Schwefelkohlenstoff trübe ist und in der Ruhe Wassertropfen absondert. Die

Carbolsäure bildet mit den Aetzalkalien alkalisch reagirende, sehr ätzende, krystallisirbare, in Wasser, Weingeist, theils auch in Aether lösliche Verbindungen, zersetzt aber nicht die Carbonate. Sie geht auch Verbindungen mit der Kalkerde und vielen der schweren Metalloxyde ein. Sie coagulirt Eiweiss. Mit Leim bildet sie eine klebrige, in Wasser unlösliche Verbindung. Die wässrige Carbolsäurelösung färbt sich auf Zusatz von wenig verdünnter Eisenchloridlösung schön und einige Zeit anhaltend blau oder blauviolett. Die Mischung mit Salmiakgeist färbt sich nach einiger Zeit blauviolett. Mit concentrirter reiner Schwefelsäure lässt sich die reine Carbolsäure farblos mischen und geht mit derselben bei Einwirkung von Wärme in Sulfocarbolsäure oder Sulfophenol über. Die Carbolsäure ist ätzend und giftig und wirkt auch feindlich auf alles Leben des Thier- und Pflanzenreichs.

Prüfung.

Die genügende Reinheit der officinellen reinen Carbolsäure ergiebt sich aus der krystallinischen Erstarrung bei mittlerer Temperatur, aus der fast oder ganz klaren Mischung gleicher Volume geschmolzener Carbolsäure und Chloroform und endlich, wenn 1 Gm. der Säure, mit mindestens 40 Th. Wasser durchschüttelt, eine klare Auflösung gewährt, welche sich gegen blaues und geröthetes Lackmuspapier indifferent erweist.

Theoretisches über Phenol.

Die Radicaltheorie betrachtet die Alkohole als Oxydhydrate der Alkoholradikale, z. B. den Weingeist oder Aethylalkohol als das Oxydhydrat des Aethyls (C^4H^5), sie giebt also dem Aethyloxydhydrat die Formel C^4H^5O, HO. Dem entsprechend ist der Phenylalkohol (Phenol, Carbolsäure) das Oxydhydrat des Phenyls ($C^{12}H^5$), er erhält also die Formel $C^{12}H^5O, HO$.

Nach der modernen Chemie, welche die Alkohole vom Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ ableitet, sind Phenol und seine Homologen Glieder der aromatischen Reihe, einer Klasse Körper, welche die Bezeichnung aromatisch erhielt, weil viele derselben einen angenehmen Geruch haben, wie z. B. Bittermandelöl, Cuminol etc. Die rationellen Formeln einiger der Alkohole sind:

Methylalkohol	Aethylalkohol	Phenol od. Phenylalkohol	Cresol od. Cresylalkohol
$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$

Phlorol od. Phlorylalkohol	Thymol od. Thymylalkohol
$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$

Das Phenol (Phenylalkohol) konnte auf synthetischem Wege aus Anilin (Phenylamin) durch Einwirkung von Salpetrigsäure dargestellt werden:

Anilin (Phenylamin)		Salpetrigsäure		Stickstoff		Wasser		Phenol.
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	und	$\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O$	geben	$\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	und	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$

Salzverbindungen (Phenate, Phenylate, Carbolate) entstehen aus dem Phenol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Alkalimetalle.

Kaliumphenat	Natriumphenat
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$

Mit Säuren verbindet sich das Phenol direkt zu ätherähnlichen Körpern.

Die Verbindungen mit Schwefelsäure und Phosphorsäure haben z. B. folgende rationelle Formeln:

Phosphorsäure	(Tri-) Phenolphosphorsäure (Phosphorsäurephenyläther)	Schwefelsäure	Phenolschwefelsäure
$\left.\begin{matrix} PO''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} PO''' \\ (C_6 H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (C_6 H_5)H \end{matrix}\right\} O_2$

Das Phenol unterscheidet sich von den dem Weingeist homologen Alkoholen wesentlich dadurch, dass es sich nur schwierig oxydirt, die Oxydation ohne Wasserstoffverlust vor sich geht und das Produkt ein dem Phenol analoger Körper ist, während jene Alkohole durch Oxydation zunächst unter Wasserstoffverlust einen Aldehyd geben, welcher durch Sauerstoffaufnahme in eine Säure übergeht.

Bei Behandlung des Phenols mit Salpetersäure ersetzt das Radical Nitril (NO_2) 1 — 2 — 3 Wasserstoffatome

Orthonitrophenol	Binitrophenol	Trinitrophenol (Pikrinsäure)
$\left.\begin{matrix} C_6 H_4 (NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_6 H_3 (NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$

und die daraus resultirende Substanz mit Wasser abgebenden Körpern behandelt geht nicht in den Körper zurück, aus welchem sie entstanden ist. Bei den dem Weingeist homologen Alkoholen tauscht Nitril nur einmal ein Wasserstoffatom aus, und das Produkt geht unter Wasseraufnahme in die beiden Körper über, aus welchen es entstand. Daher bilden die Phenole, von welchen die Carbolsäure der Hauptrepräsentant ist, eine besondere Parallelgruppe der dem Weingeist homologen Alkohole.

Aufbewahrung und Dispensation der Carbolsäure.

Die Carbolsäure ist ein ätzender und giftiger Körper, desshalb soll die reine Carbolsäure nach dem Wortlaut der Pharmakopöe mit Vorsicht *(caute)*, d. h. abgesondert von nicht giftigen Arzneisubstanzen, aufbewahrt werden. Für die rohe Carbolsäure gilt diese Bestimmung nicht, indem man wohl annahm, dass der Geruch dieser Waare hinreichend abschrecke und warne. Nach meinem Dafürhalten wäre auch die rohe Säure abgesondert aufzubewahren, denn sie ist eine dunkle Flüssigkeit, so wie eine Menge anderer Arzneikörper, wie *Acet. aromatic.* und *Acetum pyrolignosum crudum*, neben welchen sie ihren Standplatz finden würde. Jedenfalls hüte man sich vor Verwechselungen.

Die reine Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine starre Masse, sie muss daher behufs der Dispensation, welche sich in den allermeisten Fällen nur auf sehr kleine Mengen erstreckt, erwärmt und flüssig gemacht werden, was sicher eine sehr umständliche und für den Receptar störende Operation ist. Dazu kommt, dass die wasserfreie geschmolzene Carbolsäure beim Abgiessen schon am kälteren Rande des Gefässes krystallinisch erstarrt. Es ist desshalb in gangbaren Geschäften rathsam, ein *Acidum carbolicum dilutum* oder *Phenolum dilutum*, ein Gemisch aus gleichen Theilen Carbolsäure und verdünntem Weingeist zur Hand zu halten.

Anwendung und Wirkung der Carbolsäure.

Die Carbolsäure besitzt alle die Eigenschaften, welche zuerst von dem Kreosot gekannt sind, nur in einem stärkeren Maasse. Während Kreosot nicht oder kaum giftig genannt werden kann, ist die Carbolsäure den stark ätzenden und giftigen Körpern zuzuzählen.

Die Carbolsäure ist, da sie auf alles mikroskopische Thier- und Pflanzenleben giftig und zerstörend wird, das vorzüglichste Desinficiens. Wo die Ansteckungsstoffe aus faulenden oder gährenden Substanzen ihren Ursprung nehmen, wird ihre Entstehung oder Vegetation durch die Gegenwart der Car-

bolsäure, auch selbst der verdünnten, zurückgehalten oder verhindert werden. Gegen miasmatische Ansteckungsstoffe ist die Carbolsäure nutzlos, es wäre denn, dass die den Geruch der rohen Carbolsäure bedingenden Stoffe, welche sich leichter der Luft beimischen, einen zerstörenden Einfluss auf die Miasmen auszuüben vermöchten. Zur Desinfection der Abtritte, Senkgruben, Nachtstühle verwendet man gewöhnlich Gemische aus Gypsmehl und Kalkhydrat mit circa 5 Proc. roher Carbolsäure gemischt. Das hierbei entstehende Kalkerdephenylat bewahrt die desinficirende Wirkung der Carbolsäure. Eine sehr geeignete Desinfectionsmischung ist 1) 10 rohe Carbolsäure, 30 Kalkhydrat, 150 Gypsmehl; — 2) 20 rohe Carbolsäure, 50 Kalkhydrat, 200 Gypsmehl, 100 grobes Steinkohlenpulver. — 3) SÜVER'sche Desinfectionsmasse: 100 Kalkhydrat, 30 Gypsmehl (oder Magnesiasulfat), 20 Kochsalz (oder rohes Chlormagnesium) und 20 Steinkohlentheer. — 4) DOUGLAS'sches Desinfectionspulver ist ein Kalkphenylat, gemischt mit Kalkerde und Kalk- und Magnesiasulfit, letztere beiden durch Behandeln gepulverten Dolomits mit Schwefligsäure dargestellt. Diese Desinfectionsmischungen werden auch mit Wasser gemischt zum Ausscheuern der Nachtgeschirre gebraucht. Flüssigkeiten für denselben Zweck bereitet man durch Mischung von 2—3 Th. der rohen Carbolsäure mit 100 Th. Wasser. Wegen des äusserst unangenehmen und widerlichen Geruchs der rohen Säure ist für die Verwendung in Wohnräumen und Krankenzimmern eine zum Theil gereinigte Carbolsäure mit ungefähr 90 Proc. Gehalt, welche weniger stark riecht, angezeigt. Da eine solche von dem Arzte und dem Publikum in der Apotheke gesucht werden dürfte (die rohe Carbolsäure kauft man beim Droguisten), so wäre es den Verhältnissen entsprechender gewesen, wenn die Pharmakopöe als rohe Säure eine immerhin braune, aber 90procentige Carbolsäure recipirt hätte.

Zum äusserlichen Gebrauch für Menschen wird nur die reine Säure verwendet, hierbei sind aber immer die ätzenden Eigenschaften der Säure zu beachten. Bei Anwendung gegen Hautkrankheiten, Krätze, Flechten, auf Wunden, gegen Schlangenbiss, Insektenstiche, Ungeziefer etc. wendet man eine Verdünnung von 1—3 Th. Carbolsäure auf 100 Th. Wasser an, in Mundwässern, Gurgelwässern 1 zu 50—150, zu Einspritzungen in Harnröhre, zu Klystiren 1 zu 500—1000. Besteht das Vehikel aus Fett, so kann die Carbolsäuremenge vermehrt werden, z. B. in Salben gegen Flechten und andere Hautkrankheiten, 1 auf 20—30. Als Aetzmittel auf kleine Flächen wird sie mit der gleichen bis 5fachen Menge Weingeist gemischt. Innerlich, aber stets verdünnt, giebt man sie zu 0,05 — 0,1 — 0,5 Gm. Vergiftungsdosen sind 5 — 15 Gm. Gegengift ist nach HUSEMANN Zuckerkalk.

In neuerer Zeit hat das HAGER'sche Olfactorium *(Olfactorium anticatarrhoicum)* Eingang gefunden. Dasselbe besteht in einem 30—45 Grm. grossen Glasgefäss mit weiter Oeffnung, halb mit Baumwolle gefüllt, welche mit einer Mischung aus reiner Carbolsäure 5 Th., Salmiakgeist 6 Th., Wasser 10 Th., Weingeist 15 Th. durchtränkt ist. Bei beginnendem Schnupfen, bei ausgebildetem Katarrh, katarrhalischer Heiserkeit, chronischem Katarrh, Reizhusten, auch bei Asthma riecht man täglich mehrere Male, besonders Morgens und Abends so kräftig daran, dass der ammoniakalische Dampf die Lungen nach allen Seiten durchsteigt.

Acidum chloro-nitrosum.

Königswasser. Salpetersalzsäure. Acidum chloro-nitrosum. Acidum chloro-nitricum. Aqua Regis. Aqua regia.

Nimm: Reine Salzsäure drei (3) Th., reine Salpetersäure einen (1) Th. und mische.

Es werde nur zur Dispensation bereitet.

Dieser Mischung gaben die alten Alchymisten den Namen Königswasser, weil sie damit nur allein das Gold, den König der Metalle, aufzulösen vermochten. Weder Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) noch Salpetersäure für sich allein lösen Gold, in ihrer Mischung aber, in welcher beide Säuren gegenseitig die Bestandtheile austauschen und sich zersetzen, tritt freies Chlor auf, welches das Gold in das leichtlösliche Chlorid verwandelt. Aus demselben Grunde ist das Königswasser ein Lösungsmittel für Platin. Bei Gold und Platin wirkt nur das freie Chlor des Königswassers, bei der Einwirkung auf Silber, Quecksilber, die unedlen Metalle, Phosphor, Eisenoxydul, Eisenchlorür, Arsenigsäure, Schwefel u. a. wird auch der disponible Sauerstoff der Salpetersäure in Anspruch genommen, und Stickoxyd oder Stickoxydul wird frei und entweicht. Zinn, ein Wasserstoff entwickelndes Metall, löst sich dagegen ohne Gasentwickelung, indem sich aus dem Wasserstoff der Salzsäure und dem Stickstoff der Salpetersäure Ammon bildet.

Zusammensetzung des Königswassers.

Ueber die Gruppirung der Elementarbestandtheile des Königswassers sind die Ansichten getheilt. Gewöhnlich nimmt man an, dass ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure in Wasser verwandle, so dass freies Chlor und Stickstoffoxyd den Ausgang der gegenseitigen Zersetzung bilden.

Salpetersäure		Chlorwassserstoffsäure		Wasser		Stickstoffoxyd		Chlor
NO^5	und	$3\,HCl$	geben	$3\,HO$	und	NO^2	und	$3\,Cl$

Oder man nimmt an, dass jedes Aeq. Sauerstoff, welches mit Wasserstoff aus der Salzsäure Wasser bildet, durch ein Aeq. Chlor substituirt werde, z. B.:

						Chloruntersalpetersäure		
NO^5	und	$3\,HCl$	geben	$3\,HO$	und	NO^2Cl^2	und	Cl

Beide vorstehenden Schemata schreibt die moderne Chemie:

Salpetersäure, Salzsäure, Wasser, Stickstoffoxyd, Chlor

$$2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) \text{ und } 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) \text{ geben } 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) \text{ und } 2\,NO \text{ und } 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Clorunter-salpetersäure

$$\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O \text{ und } 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) \text{ geben } 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) \text{ und } Cl_2NO \text{ und } Cl$$

Verwendung.

Das Königswasser wird nicht vorräthig gehalten und nur je nach dem Bedarf gemischt. Unter seinem oben gegebenen Namen wird es von den Aerzten nie verschrieben, denn diese geben in ihrer Vorschrift die Menge der Salzsäure und Salpetersäure an, es findet also das Königswasser nur eine pharmaceutische oder chemische Anwendung, z. B. bei der Darstellung des Goldchlorids. Es ist daher die Bemerkung der Pharmakopöe, dass es nur zur Dispensation zu bereiten sei, keine passende, richtiger hätte sie sagen müssen: es werde nur zum Bedarf bereitet.

Acidum chromicum.

Chromsäure. Acidum chromicum. *Acide chromique. Chromic acid.*

Säulen- oder nadelförmige, oft zugespitzte, kermesrothe, geruchlose, an der Luft zerfliessliche, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen werden sie zuerst schwarz, dann schmelzen sie und lassen Sauerstoff fahren.

Die wässrige, mit Salzsäure und etwas Weingeist längere Zeit gekochte Lösung darf durch Chlorbaryum nicht zu sehr getrübt werden.

Sie werde in mit Glasstopfen versehenen Gefässen **vorsichtig** aufbewahrt.

Geschichtliches. Im Jahre 1797 wurde die Chromsäure zuerst von dem französischen Chemiker VAUQUELIN entdeckt.

Darstellung. Die Chromsäure wird aus dem Kalibichromat oder dem zweifach chromsauren Kali ($KO, 2\,CrO^3$), einem sehr billigen Salze, durch Schwefelsäure abgeschieden. Man stellt eine durch kochend heisses Wasser gesättigte Kalibichromatlösung dar, vermischt dieselbe bis auf die mittlere Temperatur erkaltet mit einem fast anderthalbfachen Volum conc. Schwefelsäure und stellt bei Seite. Beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in carmoisinrothen Krystallen ab, welche aber mit grosser Hartnäckigkeit Schwefelsäure zurückhalten. Man giesst die Flüssigkeit ab, bringt die Chromsäurekrystalle auf einen reinen Dachziegel, über welchen man eine Glasglocke stellt, um die Luft mit ihrer Feuchtigkeit abzuhalten. Wenn sie auf diese Weise von dem grössten Theile der anhängenden Feuchtigkeit befreit sind, löst man sie in 3 Th. Wasser und setzt dieser Lösung etwas Barytchromat hinzu, welches seine Chromsäure soweit abgiebt, als seine Baryterde Gelegenheit findet, sich mit gegenwärtiger Schwefelsäure zu verbinden und unlösliches Barytsulfat zu bilden. Ein kleiner Barytchromatüberschuss schadet nicht, da auch dieses Salz kaum in Wasser löslich ist. Die Chromsäurelösung wird durch mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen Sand oder durch Glaspulver filtrirt und durch Verdunsten an einem nicht mehr als lauwarmen Orte, wo sie vor Staub und Licht geschützt ist, in Krystalle verwandelt. Sicherer ist das Verdampfen in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure.

Die Verwendung einer so überaus grossen Menge Schwefelsäure ist bei der Abscheidung der Chromsäure aus zwei Gründen nothwendig. Erstens dient sie zur Zersetzung des Chromats und zweitens als wasserentziehende Substanz, denn im anderen Falle bei Verwendung weniger Schwefelsäure würde die an und für sich sehr hygroskopische Chromsäure nicht herauskrystallisiren.

Der chemische Process bei Darstellung der Chromsäure ergiebt sich aus dem Schema:

$$\underset{\text{Kalibichromat}}{KO, 2\,CrO^3} \text{ und } \underset{\text{conc. Schwefelsäure}}{HO, SO^3} \text{ geben } \underset{\text{Kalisulfat}}{KO, SO^3} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{HO} \text{ und } \underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO^3}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Kaliumbichromat}}{\left.\begin{matrix}(CrO_2)_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ geben } \underset{\text{Kaliumsulfat}}{\left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Chromsäureanhydrid}}{2\,CrO_3}$$

Eigenschaften der Chromsäure.

Die Chromsäure bildet dunkelcarmoisinrothe lange Prismen, welche an der Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zerfliessen und sich leicht in Wasser und Weingeist mit orangerother Farbe lösen, beim Erhitzen, wobei die rothe Farbe fast in Schwarz übergeht, schmelzen und bei einer Hitze von 300° in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Oxydirbare und alle organische Substanzen reduciren sie, besonders in der Wärme, zu Chromoxyd. Die Reaction ist so heftig, dass Weingeist oder Aether in wenigen Tropfen, auf zerriebene Chromsäure gegeben, sich entzünden. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt sie Sauerstoff, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor. 2 CrO^3 und 3 SO^3 geben $Cr^2 O^3$, 3 SO^3 und O. — 2 CrO^3 und 6 HCl geben $Cr^2 Cl^3$ und 3 Cl und 6 HO. Versetzt man die wässrige Lösung der Chromsäure mit etwas Wasserstoffhyperoxyd und Aether, so färbt sich die Mischung tief blau, und der Aether scheidet sich von der wässrigen Flüssigkeit tief blau gefärbt ab. Der blau färbende Körper wird für Ueberchromsäure ($Cr^2 O^7$ oder H_2CrO_4), eine sehr unbeständige Oxydationsstufe des Chroms, gehalten.

Prüfung der Chromsäure auf Reinheit.

Die Chromsäure aus den chemischen Fabriken ist häufig mit etwas Schwefelsäure verunreinigt. Eine unbedeutende Verunreinigung dieser Art lässt die Pharmakopöe auch zu, obgleich die Darstellung einer völlig reinen Chromsäure gar nicht so schwierig ist. Wird nach der Anweisung der Pharmakopöe die Chromsäure mit Salzsäure gekocht und Weingeist hinzu getröpfelt, so wird Chlor entwickelt, welches im status nascendi mit dem zugesetzten Weingeist sich verbindet, in gechlorte Aetherverbindungen übergeht und verdampft, so dass sich bei Gegenwart genügender Salzsäure zuletzt nur Chromchlorid ($Cr^2 Cl^3$) in der Lösung befindet. Gegenwärtige Schwefelsäure erleidet durch diesen Process keine Veränderung, die Flüssigkeit wird also auf Zusatz von Barytsalz bei vorhandener Schwefelsäure eine Fällung von Barytsulfat geben. Nothwendig ist eine vollständige Zersetzung der Chromsäure, denn diese giebt mit Barytsalzen auch unlösliche Niederschläge.

Aufbewahrung.

Da sich die Chromsäure mit organischen Stoffen zersetzt, so kann sie nur in einem Glasgefäss mit Glasstopfen aufbewahrt werden. Glasstopfen schliessen jedoch selten so dicht, dass sie die äussere Luft vollständig abhalten können, es ist daher zweckmässig, das Gefäss mit der Säure gut tectirt in ein anderes dicht geschlossenes Gefäss, z. B. aus Weissblech, zu stellen.

Anwendung.

Die Chromsäure ist ein energisches, aber nur noch selten gebrauchtes Aetzmittel und zerstört mit Leichtigkeit die thierischen Gewebe, die Chromsäurecauterisationen sind jedoch sehr schmerzhaft. In gleichviel oder zwei Theilen Wasser gelöst ist die Chromsäure Aetzmittel bei Condylomen, Warzen und schwammigen Excrescenzen; in 4 — 6 Th. Wasser gelöst wirkt sie mehr austrocknend und adstringirend, indem sie nur eine Schrumpfung der thierischen Faser veranlasst. Die mit der concentrirten Säurelösung betupften Stellen färben sich dunkelbraun, später bildet sich ein blauschwarzer trockner Schorf, der nach Verlauf von 2 — 3 Tagen abfällt und eine in zwei Tagen in Granulation übergehende Wundfläche hinterlässt.

Acidum citricum.

Citronensäure. Acĭdum citrĭcum. *Acide citrique. Citric acid.*

Rhombische, säulenförmige, farblose, durchscheinende, an der Luft beständige, in Wasser und in Weingeist leicht, aber nicht in Aether lösliche Krystalle; in geringer Wärme verwittern sie, bei vermehrter Wärme schmelzen sie und in der Glühhitze verkohlen sie. Die mit einem Ueberschuss Kalkwasser vermischte Lösung lässt beim Erhitzen einen weissen Niederschlag fallen, welcher beim Erkalten wieder verschwindet.

Die wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser, salpetersaure Baryterde, essigsaures Kali, oxalsaures Ammon und schwefelsaure Kalkerde nicht getrübt werden.

Geschichtliches.

Die Citronensäure wurde zuerst von Scheele (1784) im Citronensaft entdeckt und als eine besondere Säure unterschieden, ihre Tribasicität erkannte jedoch erst Liebig im Jahre 1837.

Vorkommen der Citronensäure.

Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche sehr verbreitete Säure, wo sie theils frei, theils gebunden an Kali, Kalkerde, Magnesia, gewöhnlich begleitet von Weinsäure, Aepfelsäure und anderen Säuren, in grösster Menge aber in sauren Früchten vorkommt.

Darstellung.

Die Darstellung wird fabrikmässig betrieben und beruht noch auf denselben Principien, welche ihr Scheele unterbreitete, d. h. man sättigt den geklärten, kochend heissen Citronensaft mit Kreide (Kalkerdecarbonat), lässt das in heissem Wasser schwerlösliche (in kaltem Wasser aber leichtlösliche) Kalkcitrat absetzen, um es dann durch Schwefelsäure zu zersetzen, und bringt endlich die von dem dadurch entstandenen Kalksulfat abgesonderte Citronensäurelösung zur Krystallisation.

Die chemischen Fabriken, welche in Deutschland und England Citronensäure darstellen, beziehen den Citronensaft im Handel. Der an Citronensäure reichste Saft ist der aus der Provinz Neapel bezogene und der Jamaicanische. Der Sicilianische ist von geringerem Werthe. In Italien concentrirt man den Citronensaft in bleiernen Gefässen auf ein Drittelvolum oder soweit, dass er mehr als 20 Proc. Citronensäure enthält, und bringt ihn in den Handel. Um die Haltbarkeit dieses Saftes zu fördern, setzt man ihm bis zu 3 Proc. Schwefelsäure hinzu oder auch Schwefligsäure. Der Gehalt des unveränderten Saftes der Citronen (Limonen) an Citronensäure schwankt zwischen 6 und 9 Proc. In Italien wird auch der Saft der unverkäuflichen Citronen durch Gährung geklärt, kochendheiss mit Kreide gesättigt und das getrocknete Kalkcitrat in den Handel gebracht.

Die Behälter, in welchen der geklärte Citronensaft durch Hineinleiten von Wasserdampf kochendheiss gemacht wird, sind grosse hölzerne mit Blei ausgeschlagene Bottige, versehen mit einem wiederum mit Blei beschlagenen Rührwerk. In den heissen Saft wird allmählig mit Wasser angerührte Schlämmkreide bis zur völligen Abstumpfung der Säure eingetragen. Die bis dahin gerührte Flüssigkeit überlässt man nun eine kurze Zeit der Ruhe, zieht dann die über dem als Bodensatz abgelagerten Kalkcitrat befindliche klare Flüssigkeit ab, wäscht das Kalkcitrat ($3CaO, C^{12}H^5O^{11} + 4HO$) mit heissem Wasser aus und zersetzt es in demselben Bottig unter Bewegung des Rührwerkes mit soviel conc. Schwefelsäure, als man Kreide zur Sättigung verwendet hatte. Die Schwefelsäure ist hierzu mit 5 Th. Wasser verdünnt. Einen geringen Schwefelsäureüberschuss wendet man absichtlich an, weil eine Citronensäurelösung, welche Kalkcitrat enthält, äusserst schwierig Säurekrystalle absondert oder garnicht krystallisationsfähig ist.

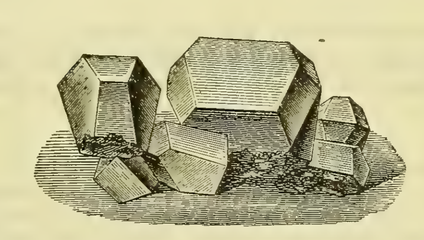
Aus den Bottigen lässt man die aus Kalksulfat und Citronensäurelösung bestehende

dickliche Flüssigkeit auf ziemlich grosse leinene Colatorien ausfliessen. Letztere liegen auf einem hölzernen, siebartig durchlöcherten Holzboden, welcher sich in einem grossen, flachen, mit Blei ausgeschlagenen Behälter von Holz befindet. Hier wird auch das Kalksulfat durch Aufgiessen von kaltem Wasser ausgelaugt. Die ablaufenden dünneren Citronensäurelösungen werden zum Auslaugen anderer Kalksulfatmassen wieder verbraucht, die concentrirtere Citronensäurelösung aber in Abdampfcisternen, welche mittelst Wasserdampfes durch ein Bleiröhrensystem heizbar sind, bis zum Erscheinen des Krystallhäutchens eingedampft und dann in die Krystallisirgefässe gebracht. Durch Umkrystallisiren werden die Citronensäurekrystalle farblos gemacht, auch wohl die gefärbte Säurelösung mit gereinigter Thierkohle behandelt. Alle die hierbei verwendeten Gefässe sind bleierne, daher es nicht auffallen kann, wenn die käufliche Säure durch Spuren Blei verunreinigt ist. Citronensaft liefert 6—7 Proc. reine Citronensäure.

Die Darstellung der Säure aus Johannisbeeren, welche ungefähr 1—1,3 Procent Citronensäure ausgeben, und aus Preiselbeeren ist nur unter besonderen localen Verhältnissen von Vortheil. Sie gleicht im Ganzen derjenigen aus Citronensaft, es müssen aber Zucker und Schleimstoffe des Johannisbeersaftes durch eine vorangehende weingeistige Gährung zerstört werden. Der Weingeist wird nach der Gährung durch Destillation abgesondert.

Die Darstellung der Citronensäure durch Sättigen des Citronensaftes mit Barytcarbonat und durch Zersetzung des Barytcitrats mittelst Schwefelsäure, wie sie von Kuhlmann empfohlen ist, hat keinen Eingang gefunden, sie ist wenigstens nirgends im grösseren Maassstabe zur Ausführung gekommen. Sie ist auch praktisch unbrauchbar.

Eigenschaften der krystallisirten Citronensäure.



Citronensäurekrystalle.

Die Citronensäure krystallisirt in farb- und geruchlosen, an der Luft ziemlich beständigen, rhombischen Prismen mit trapezoidischen Endflächen, wodurch sich diese Krystalle wesentlich von Weinsäurekrystallen unterscheiden. In der Wärme verwittern die Krystalle leicht. Der Geschmack ist stark sauer, aber nicht unangenehm. Sie ist in gleichviel Wasser von mittlerer Temperatur (unter Kälteerzeugung) und in halb soviel kochendem Wasser, auch in Weingeist, ziemlich im officinellen Aether, kaum in absolutem Aether löslich. Ihre wässrigen Lösungen schimmeln leicht, wobei ein Theil der Citronensäure in Essigsäure übergeht.

Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aepfelsäure durch das Auflöslichkeitsverhältniss ihres Kalk- und Bleisalzes. Ihre wässrige kalte Lösung (so wie die der Aepfelsäure) wird durch Zusatz von Kalkwasser nicht getrübt, während Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure sich als schwer- oder unlösliche Kalksalze abscheiden. Wird die mit Kalkwasser versetzte Citronensäurelösung erhitzt, so scheidet sich Kalkcitrat ab, weil dieses in heissem Wasser fast unlöslich ist (Kalkmalat, äpfelsaurer Kalk, bleibt gelöst).

Die Verbindungen der Citronensäure mit Bleioxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Zinkoxyd erleiden in ihrer Lösung durch fixes Alkali und Ammon keine oder nur eine unvollständige Fällung. Bleioxyd und Baryterde lassen sich neben Citronensäuresalzen durch Schwefelsäure nicht vollständig abscheiden.

Beim Erhitzen und Verkohlen entwickelt die Citronensäure (zum Unterschiede von der Weinsäure) keinen Caramelgeruch.

Die Citronensäure des Handels enthält stets zwei Aequivalente Krystallwasser und hat die Formel $C^{12}H^{8}O^{14} + 2\,HO$ oder $3\,HO,\ C^{12}H^{5}O^{11} + 2\,HO$. Beim Trocknen im Wasserbade entweicht das Krystallwasser, bis zu 175° erhitzt, ver-

wandelt sie sich unter Verlust von Wasser in Aconitsäure ($C^{12}H^6O^{12}$), in noch stärkerer Hitze unter Abgabe von Kohlensäure in Itaconsäure ($C^{10}H^6O^8$) und unter Einwirkung einer weiteren Hitze geht die Itaconsäure unter Verlust von Wasser in Citraconsäureanhydrid ($C^{10}H^4O^6$) über.

Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure, ihre Formel 3 HO, $C^{12}H^5O^{11}$. Die moderne Chemie leitete sie vom dreifachen Wassertypus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ ab, und gab ihr die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, in welcher jedes der 3 Atome typischen Wasserstoffs durch ein Atom Base, z. B. Kalium, ersetzt werden kann, so dass folgende Salze entstehen:

$3KO, C^{12}H^5O^{11}$	$2KO, HO, C^{12}H^5O^{11}$	$KO, 2HO, C^{12}H^5O^{11}$
$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\K_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\K_2H\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\K\,H_2\end{matrix}\right\}O_3$
Neutrales Kaliumcitrat	$\frac{1}{3}$ saures Kaliumcitrat	$\frac{2}{3}$ saures Kaliumcitrat.

Aus der Zusammensetzung des basischen Kupfercitrats, welches beim Erwärmen ausser seinem Krystallwasser auch noch zwei Moleküle Wasser verliert, ergiebt sich eine Vier-Atomigkeit der Citronensäure, demnach gestaltet sich die rationelle moderne Formel der Citronsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H\,H_3\end{matrix}\right\}O_4$ und die vorhin gezeichneten Citrate werden durch folgende Formeln repräsentirt:

neutrales Kaliumcitrat	einsäuriges Kaliumcitrat	zweisäuriges Kaliumcitrat.
$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H\,K_3\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H\,K_2H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\HKH_2\end{matrix}\right\}O_4$

Durch Wasserverlust in der Wärme geht die Citronensäure in Aconitsäure über:

Citronensäure		Wasser		Aconitsäure	Citronensäure		Wasser		Aconitsäure
$C^{12}H^8O^{14}$	—	2HO	=	$C^{12}H^6O^{12}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$	—	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	=	$\left.\begin{matrix}C_6H_3O_3'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Eine stärkere Hitze führt die Aconitsäure unter Kohlensäureverlust in Itaconsäure über:

Aconitsäure		Kohlensäure		Itaconsäure	Aconitsäure		Kohlensäure-anhydrid		Itaconsäure.
$C^{12}H^6O^{12}$	—	$2CO^2$	=	$C^{10}H^6O^8$	$\left.\begin{matrix}C_6H_3O_3'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	—	CO_2	=	$\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Beim Schmelzen der Citronensäure mit Kalihydrat (KO, HO) entstehen daraus Oxalsäure und Essigsäure:

Citronensäure		Wasser		Oxalsäure		Essigsäure.
$C^{12}H^8O^{14}$	+	2HO	geben	$C^4H^2O^8$	und	$2C^4H^4O^4$
$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H\,H_3\end{matrix}\right\}O$	+	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	geben	$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$

Prüfung der Citronensäure.

Die Pharmakopoë fordert eine Indifferenz der Citronensäurelösung gegen: 1) Schwefelwasserstoffwasser, also die Abwesenheit von Metallen und auch des Bleies, von welchem sie gewöhnlich entfernte Spuren enthält, die aber in der stark sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff für den Augenblick der Reaction nicht angezeigt werden. Diese entfernte Spur Blei ist also zulässig, weil sie eben unvermeidlich ist. Will man sie nachweisen, so muss man die Säurelösung zuvor mit Ammon sättigen. Im Uebrigen hat man schon Säurekrystalle angetroffen, an und in welchen sich metallische Bleipartikel vorfanden. — 2) Barytnitrat, welches durch eine Trübung eine Verunreinigung mit Schwefelsäure, welche wiederum in entfernten Spuren in der käuflichen Säure

nie fehlt, anzeigt. Setzt man der Citronensäurelösung Barytnitratlösung zu, und es sind jene minimalen Spuren Schwefelsäure vorhanden, so bleibt die Lösung für den ersten Augenblick klar, trübt sich aber im Verlaufe einige Minuten. Hier muss man sich also mit dem ersten Augenblick des Klarbleibens genügen und zwar aus demselben Grunde, welcher vorhin für die Verunreinigung mit Bleicitratspuren angegeben wurde. — 3) Kaliacetat. Setzt man der wässrigen concentrirten Lösung aus mehreren Citronensäurekrystallen eine kleine Menge Kaliacetatlösung hinzu, so scheiden sich, schneller und sicherer auf weiteren Zusatz von Weingeist, bald oder nach mehreren Minuten Krystallchen des Weinsteins (Kalibitartrats) ab, wenn eine Verunreinigung mit Weinsäure oder, wie öfter zu geschehen pflegt, eine Beimischung von Weinsäurekrystallbruchstücken stattgefunden hat. Wegen dieses letzteren Umstandes ist die Lösung aus mehreren Krystallen von verschiedener Grösse herzustellen. Um die Weinsäurekrystallbeimischung evident nachzuweisen, ist das einfachste Verfahren, eine Lösung von 4 Gm. geschmolzenem Aetzalkali in 60 CC. oder Gm. Wasser zu machen, und diese Lösung mit 30 CC. (oder 25 Gm.) 90procentigem Weingeist zu mischen. Diese Flüssigkeit giesst man auf einen oder zwei gläserne Teller mit flachem Boden, so dass die Flüssigkeitsschicht ungefähr eine Höhe von 0,6 Centim. hat und legt in die in Ruhe erhaltene Flüssigkeit, in gewisser Ordnung und von einander 3—5 Centimeter entfernt, einzelne kleine und grosse Krystalle der zu prüfenden Citronensäure. Der Teller steht auf einer dunklen Unterlage und bleibt unberührt, um jede Erschütterung und Bewegung der Flüssigkeit unmöglich zu machen. Nach 2—3 Stunden findet man die Citronensäurekrystalle grössten Theils gelöst oder vollständig gelöst, an ihrer Stelle alsdann ein kleines zartes staubähnliches weisses Fleckchen zurücklassend. Der Weinsäurekrystall erscheint dagegen nur zu einem geringen Theile gelöst, weisslich trübe, von einem Barte weisslicher spiessiger Krystallchen eingefasst und von einem Haufwerk kleiner aneinander liegender Krystallgruppen oder einer dünnen, jedoch breiten Krystallschicht umgeben. Die Citronensäurekrystalle erscheinen nach mehreren Minuten der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit klarer und durchsichtiger, die Weinsäurekrystalle trübe und weisslich. — 4) Ammonoxalat soll die Gegenwart von Kalkerde oder vielmehr von Kalkcitrat erweisen. Auch mit dieser Reaction steht es so, wie mit derjenigen durch Barytnitrat, da die Citronensäure des Handels von Kalkerde nie total frei ist. Es muss ein Klarbleiben der Citronensäurelösung nach dem Ammonoxalatzusatze in den ersten Paar Augenblicken als ein genügendes Zeichen der Abwesenheit der Kalkerde angesehen werden. Nach 5 Minuten ist die Mischung sicher stark trübe. — 5) Kalksulfatlösung. Was dieses Reagens hier soll, ist schwer zu errathen, zumalen es in der Citronensäure bereits vertreten ist. Die Gegenwart von Oxalsäure, welche betrügerischer Weise oder aus Versehen den Citronensäurekrystallen beigemischt sein könnte, ist damit nicht nachweisbar, solche würde man durch Chlorcalciumlösung und Uebersättigen mit Ammon sicherer constatiren können. Wäre Baryterde in der Citronensäure zu vermuthen, so würde verdünnte Schwefelsäure darauf ein weit sicheres Reagens sein. Die Darstellung der Citronensäure mit Barytcarbonat nach KUHLMANN ist zu unpraktisch, als dass sie ein Fabrikant nur versuchen sollte. — Aus den vorher gemachten Notizen ergiebt sich, dass eine völlig reine krystallisirte Citronensäure nicht im Handel existirt, sie auch durch Umkrystallisiren nicht völlig rein dargestellt werden kann.

Anwendung. Die Citronensäure gehört zu den kühlenden, erfrischenden und besonders antiscorbutischen Mitteln, womit sich mit Vorbedacht der Seemann zu versehen pflegt. Zu 4—6 Gm. nebst Zucker im Liter Wasser gelöst, liefert sie ein er-

frischendes und besonders durstlöschendes, angenehm säuerliches Getränk, indem sie die Körperwärme mindert und den Herzschlag verlangsamt. Den grösseren Gebrauch in der Heilkunst findet sie zu Saturationen und zur Darstellung des Magnesiacitrats, Eisenoxydcitrats und anderer Citrate. Aeusserlich hat man sie zum Verband oder zu Waschungen von Krebsgeschwüren und zu Pinselungen bei Diphtheritis, Scorbut, auf Sommersprossen angewendet. Ein übermässiger, innerlicher Gebrauch als freie Säure ist der Gesundheit nachtheilig und erzeugt Verdauungsstörungen, Schwäche, Anämie.

In der Kattunfärberei wird sie in grossen Mengen angewendet, theils zur Belebung der Farben, theils als Reservage.

Ungefähr 4,0 Gm. krystallisirte Citronensäure entsprechen dem Safte einer grossen Citrone.

Acidum hydrochloricum.

Reine Salzsäure. Chlorwasserstoffsäure. Acĭdum hydrochlorĭcum s. hydrochlorātum. Acidum muratĭcum. *Acide chlorhydrique. Hydrochloric acid.*

Eine klare farblose, beim Erhitzen gänzlich flüchtige Flüssigkeit, von 1,124 specifischem Gewicht, in hundert Theilen fünfundzwanzig Theile anhydrische Salzsäure (Chlorwasserstoff) enthaltend.

Mit fünf Theilen destillirtem Wasser verdünnt darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch durch Chlorbaryum getrübt, noch durch Schwefelcyankalium roth gefärbt werden, noch sich mit Jodkalium und Stärkekleister zusammengeschüttelt blau färben.

Um zu erforschen, ob sie von schwefliger und arseniger Säure frei ist, giebt man in einen etwas langen Probircylinder einige kleine Zinkstückchen, welche man mit der mit zwei Theilen Wasser verdünnten Salzsäure übergiesst, so dass das Glas ungefähr bis zum zehnten Theile angefüllt ist. In den oberen leeren Theil des Glases schiebt man einen Baumwollenknäul mit Lösung des essigsauren Bleies getränkt und bedeckt das Glas mit Fliesspapier, welches mit einer Lösung des salpetersauren Silbers befeuchtet ist. Nachdem die Gasentwicklung eine halbe Stunde lebhaft stattgefunden hat, ist bei Abwesenheit von schwefliger und arseniger Säure weder die Baumwolle noch das Papier geschwärzt.

Sie werde in Gefässen mit Glasstopfen vorsichtig aufbewahrt.

Acidum hydrochloricum crudum.

Rohe Salzsäure. Acidum hydrochloricum s. hydrochlorātum crudum. Acidum muriaticum crudum. Spiritus Salis.

Eine klare, gelbliche, rauchende Flüssigkeit von 1,160 bis 1,170 specifischem Gewichte, welches 30 bis 33 Theilen wasserfreier Salzsäure (Chlorwasserstoff) in hundert Theilen entspricht. Sie enthält Spuren Schwefelsäure, schweflige Säure, Thonerde und Eisen.

Eine mit arseniger Säure verunreinigte Säure werde verworfen, welche in der Weise erkannt wird, dass man ungefähr zehn Gramm der Säure, nachdem man einen Gramm Zinnchlorür dazugegeben hat, entweder erwärmt oder eine halbe Stunde bei Seite stellt. Dann wird man die mit arseniger Säure verunreinigte Salzsäure wegen ausgeschiedenen metallischen Arsens so wohl trübe als auch braun gefärbt antreffen.

Sie ist vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches.

BASILIUS VALENTINUS (im 15. Jahrh.) scheint zuerst die Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Eisenvitriol gekannt zu haben. Er nannte das Destillat fressendes Wasser. GLAUBER lehrte (1562) die Darstellung durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure, daher die rauchende Salzsäure auch den Namen Spiritus Salis fumans Glauberi erhielt. PRIESTLEY stellte gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts das Salzsäuregas dar. Die Zusammensetzung kannte man jedoch nicht. Nachdem SCHEELE gelehrt hatte, durch Braunstein aus Salzsäure dephlogistisirte Salzsäure (das heutige Chlor) abzuscheiden, und man zur Zeit LAVOISIER's die Salzsäure für eine Sauerstoffsäure hielt, glaubte man diese nur mit weniger Sauerstoff verbunden als in der dephlogistisirten Salzsäure. Im Jahre 1809 erkannten GAY-LUSSAC und THÉNARD die elementare Natur der oxydirten Salzsäure (des Chlors), aber HUMPHRY DAVY war der erste, welcher die Salzsäure für eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff erklärte und damit den Grund zu der Theorie der Bildung der Chloride und der übrigen Haloidsalze legte.

Vorkommen in der Natur.

Freie Salzsäure ist in den Dampfausströmungen mancher Vulkane vertreten, und zwei Flüsse, welche ihren Ursprung Quellen auf vulkanischem Boden verdanken, enthalten freie Salzsäure, nämlich der Rio Vinagre (Essigfluss) in Südamerika und der Sungi-Paït im östlichen Java.

Unmittelbare Bildung der Salzsäure aus den gasigen Bestandtheilen.

Wird ein Glasballon mit gleichen Volumen Chlor und Wasserstoffgas beschickt an einen schattigen Ort gestellt, so verbinden sich beide Gase nach und nach und der Ballon enthält 2 Volume Salzsäuregas oder Chlorwasserstoff; lässt man aber durch das Gemisch beider Gase einen electrischen Funken schlagen, oder exponirt man den Ballon den directen Sonnenstrahlen oder berührt man das Gasgemisch mit einem Platinschwamm (fein zertheiltem Platinmetall), so findet die chemische Vereinigung unter Feuerscheinung urplötzlich und mit einer solchen Heftigkeit statt, dass der Ballon zertrümmert wird. Chlorwasserstoff entsteht in den meisten Fällen, in welchen Chlor auf wasserstoffhaltige Substanzen einwirkt.

Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases.

Chlorwasserstoff, Salzsäuregas ist ein farbloses, nicht brennbares, nur durch hohen Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirbares, nicht athembares Gas von stechendem erstickenden Geruche. Für die Athmungswerkzeuge ist Chlorwasserstoff gefährlich, wenn auch im geringeren Maasse als Chlorgas. (Gegenmittel ist Riechen am Aetzammon oder besser an dem HAGER'schen *Olfactorium anticatarrhoicum*, welches ein Aufziehen des Ammongases bis in die tieferen Luftwege erlaubt). Das spec. Gew. ist 1,259, es ist das Chlorwasserstoffgas also 1¼mal so schwer als atmosph. Luft. Vom Wasser wird es mit grosser Begierde absorbirt; 1 Vol. Wasser von 15° vermag 480 Vol. des Gases zu verdichten, natürlich unter Wärmeentwickelung, indem dabei das Gas seinen latenten Wärmestoff freilässt. Wird das mit dem Chlorwasserstoffgase bei gewisser Temperatur gesättigte Wasser wärmer, so lässt es einen entsprechenden Theil des Gases frei, welches an die Luft tretend einen dichten weissen Dampf bildet. Dieses Dampfen der sogenannten rauchenden Salzsäure schrieb man bisher der Verbindung des Chlorwasserstoffgases mit der Feuchtigkeit der Luft zu. Diese Ansicht könnte vielleicht nur dann eine Berechtigung haben, wenn die Luft wasserhaltiger ist, als das abdunstende Chlorwasserstoffgas. Wie wir weiter unten bei einer von HAGER vor 7 Jahren empfohlenen Bereitungsweise der reinen Salzsäure sehen werden, strömt warmes Salzsäuregas aus einer Retorte in einen Kolben mit Wasser, der also nothwendig feuchte Luft enthält, ohne dass auch nur eine Spur Dampf auftritt. Wenn man ferner unter einer Glocke, deren Luft durch eintägiges Stehen über stark verdünnter Schwefelsäure von Ammon befreit ist, eine Flasche mit rauchender Salzsäure öffnet, so entsteht auch nicht der geringste Dampf. Jedenfalls ist an dem Dampfen des Chlorwasserstoffgases die Feuchtigkeit der Luft nicht betheiligt, vielmehr bewirkt dies das Ammon, das in der Luft nie fehlt. Es bildet sich Salmiak (Chlorammonium), welcher bekanntlich schon zu 1,0 Gm. verdampft, einen grossen Wohnraum mit seinem weissen Dampfe anfüllt. Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure nennt man Wasser, welches Chlorwasserstoffgas absorbirt enthält.

Salzsäuresorten des Handels.

Im Handel kommen zwei Sorten Salzsäure vor, die rohe oder rauchende Salzsäure mit 30—35 Proc. Chlorwasserstoffgehalt und eine reine Salzsäure mit 25 Proc. Chlorwasserstoff. Die erstere enthält Eisenchlorid, oft auch geringe Mengen Arsenigsäure, dann Schwefligsäure, Spuren Thonerde als hauptsächliche Verunreinigungen.

Darstellung der rohen Salzsäure.

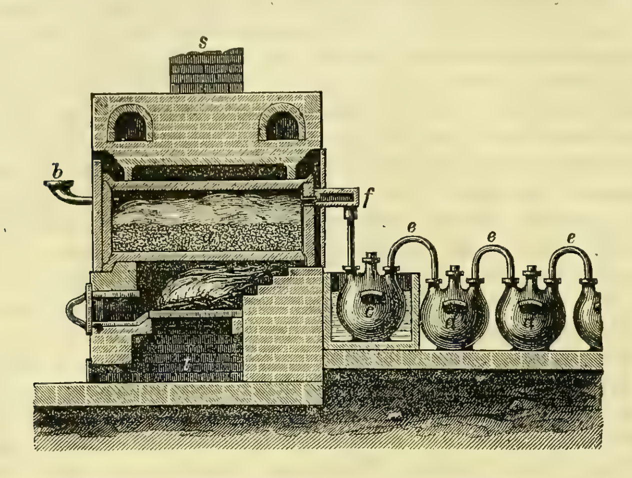
Die rohe Salzsäure wird nur als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation gewonnen und zwar in so grosser Menge, dass sie die Fabrikanten, sich nur mit dem Ersatz der Verpackungsunkosten begnügend, gleichsam umsonst abgeben. Die Soda (Natroncarbonat) wird aus Natronsulfat (schwefelsaurem Natron) dargestellt, und zur Erzeugung des letzteren Salzes 1 Aeq. Kochsalz (Chlornatrium) mit 1 Aeq. englischer Schwefelsäure (Kammersäure) behandelt, so dass nach Austreibung von Chlorwasserstoffgas Natronsulfat (einfach schwefelsaures Natron) im Rückstande verbleibt. Die Vorrichtungen, wie sie zu diesen Operationen häufige Anwendung finden, bestehen in einer grossen Anzahl eiserner Cylinder (*baf*) von circa 1,7 M. Länge, 0,7 M. Durchmesser und 3 Cm. Wandstärke, von welchen je zwei neben einander in einer Feuerung liegen. Diese Cylinder sind an beiden Enden durch Thonkitt mit eisernen Deckeln dicht geschlossen. Jeder Cylinder wird mit circa 150 Kilogr. Kochsalz beschickt. Mittelst des bleiernen Trichters *b* wird die Schwefelsäure eingeführt und das entwickelte Chlorwasserstoffgas durch einen Tubus und ein Rohr (*f*) aus Blei oder Steingut zunächst in eine Waschflasche, welche in einem Kühler steht und von hier durch das Rohr *e* in die mit Wasser beschickten thönernen Condensationsgefässe geleitet, wo es die in den Handel kommende rohe Salzsäure darstellt. (S. Fig. auf umstehender Seite.)

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{HO,SO^3} \text{ geben } \underset{\text{Natronsulfat}}{NaO,SO^3} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie

$$2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) \text{ und } \left.\begin{matrix}SO_2{}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ geben } \left.\begin{matrix}SO_2{}''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Natriumchlorid — Schwefelsäure — Natriumsulfat — Chlorwasserstoff



Durch die Benutzung eiserner Retorten fällt die erzeugte Salzsäure stets eisenhaltig aus, und da die rohe Schwefelsäure (Kammersäure) nur zu häufig arsenhaltig ist, entsteht Chlorarsen, welches sich mit Wasser in Berührung in Chlorwasserstoff und Arsenigsäure umsetzt.

Chlorarsen — Wasser — Arsenigsäure — Chlorwasserstoff

$$As\,Cl^3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben } As\,O^3 \text{ und } 3\,HCl$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie

$$2\,As\,Cl_3 \text{ und } 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) \text{ geben } As_2\,O_3 \text{ und } 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Arsenigchlorid — Wasser — Arsenigsäure-anhydrid — Chlorwasserstoff

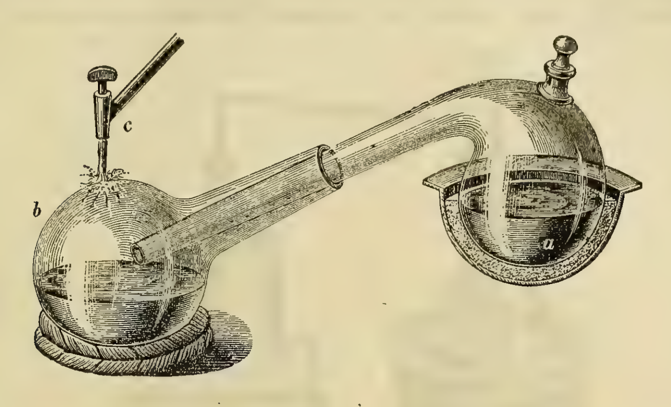
Früher wurde das Kochsalz in besonderen Oefen durch engl. Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Chlorwasserstoffgas durch hohe Schornsteine in die Atmosphäre geleitet. Da dieses Gas aber alle Vegetation im weiten Umkreise der Fabriken zerstört, so wurde dieses Verfahren durch Landesgesetz verboten, in Folge dessen der Fabrikant zur Salzsäuredarstellung gezwungen ist.

Darstellung der reinen Salzsäure.

Die reine Salzsäure wird auf zweierlei Weise dargestellt, entweder 1) durch Einleiten des aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz unter Erhitzen entwickelten Chlorwasserstoffgases in Wasser oder 2) durch Destillation der rohen Salzsäure. Letztere Methode liefert das billigste, aber nur unter besonderer Vorsicht ein reines Präparat.

I. Die erstere Darstellungsweise kann in einer Retorte mit Kolbenvorlage oder in einem Kolben mit Gasleitungsrohr, welches in einer Flaschen-Vorlage mit Wasser ausmündet, vorgenommen werden. Retorte mit Kolbenvorlage (von Hager empfohlen) bildet den leichter und ohne alle Lutirung zusammenstellbaren, also für die Praxis den bequemsten Apparat. An die Retorte *a*, welche in ein Sandbad (Sandkapelle) eingelegt und vorher mit 10 Th. trocknem reinem Kochsalz beschickt ist, legt man einen Kolben in der Weise an, dass der Retortenschnabel bis in den Kolbenbauch hineinreicht, seine Oeffnung der Oberfläche des Condensations-Wassers (in *b*) genähert ist und die Kolbenhalsöffnung den Retortenschnabel ziemlich anliegend umschliesst. Als Condensationswasser

sind 15 Th. destill. Wasser in den Kolben gegeben. Auf das Kochsalz in der Retorte giesst man mittelst eines Glastrichters mit etwas langem Ausflussrohr 18 Th. Englische, aber arsenfreie Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew., welche



vorher mit 4 Th. Wasser verdünnt worden sind. Es findet alsbald eine Entwickelung des Chlorwasserstoffgases statt, welches in die Vorlage übertretend in das Absorptionswasser niedersinkt, ohne mit der feuchten Luft im Kolben einen Dampf zu bilden, vorausgesetzt, dass das vorgeschlagene Wasser ammonfrei ist Man lässt zuvor den Apparat mit seiner Füllung über Nacht stehen und erhitzt dann die Retorte, das Feuer nur allmählig steigernd, und wenn sich die Flüssigkeit in der Vorlage erwärmt, unter Auffliessenlassen eines Strahles Kühlwassers. Das aus dem Retortenschnabel austretende Chlorwasserstoffgas sinkt wegen seiner Schwere in der Luftschicht nieder auf das Niveau des Absorptionswassers und wird von demselben mit Begierde verschluckt. Aus der Fuge zwischen Kolbenhalsmündung und Retortenschnabel tritt kaum eine Spur des Gases aus. Hier ist also jede Art der Lutirung überflüssig. Hat der Sand des Sandbades in der Nähe der Retortenwandung 120° C. erreicht, ist auch die Austreibung des Chlorwasserstoffgases beendet.

Der Gebrauch dieses einfachen Apparates setzt die Anwendung einer arsenfreien Schwefelsäure, aber auch beim Einschütten des Kochsalzes und Eingiessen der Schwefelsäure grosse Vorsicht voraus, damit der Retortenhals in keiner Weise verunreinigt wird.

Ist die Engl. Schwefelsäure selenhaltig, so ist auch die Bildung von Selenchlorid (Se^2Cl oder $SeCl$) durch die Verdünnung der conc. Schwefelsäure mit der angegebenen Menge Wasser verhindert. Bei einer Verdünnung mit weniger Wasser geht diese Selenverbindung mit dem Chlorwasserstoffgase über und setzt sich mit dem Wasser in Selenigsäure, Chlorwasserstoff und Selen um ($2\,Se^2Cl$ u. $2\,HO$ geb. SeO^2 u. $2\,HCl$ u. $3\,Se$), welches letztere sich als braunrother Niederschlag absetzt.

Enthält die Schwefelsäure starke Spuren von Stickstoffoxyden (Salpetrigsäure, Salpetersäure), so wird das Destillat auch freies Chlor enthalten, denn

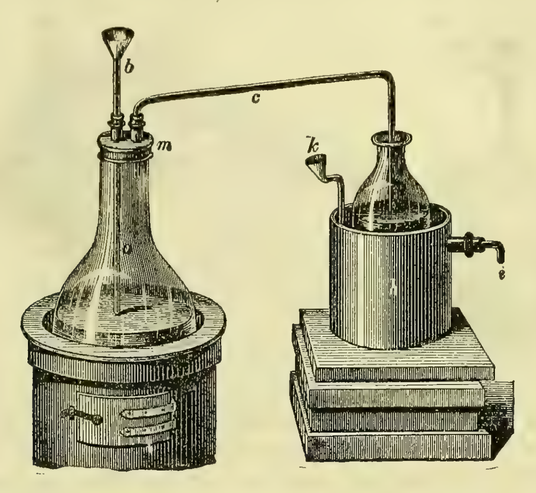
$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_5} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{3\,HCl} \text{ geben } \underset{\text{Wasser}}{3\,HO} \text{ und } \underset{\text{Stickoxyd}}{NO^2} \text{ und } \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl}$$

$$2\,HNO_3 \text{ und } 6\,HCl \text{ geben } 4\,H_2O \text{ und } 2\,NO \text{ und } 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)$$

Wenn also die Engl. Schwefelsäure Arsenigsäure oder Stickstoffoxyde enthält, so lässt sich auf die angegebene Weise keine reine Salzsäure darstellen. Ein

Verfahren der Befreiung der Schwefelsäure von den Stickstoffoxyden ist weiter unten (S. 71—72) angegeben.

Der Apparat mit Gasleitungsrohr, welchen die letzte Pharm. Borussica vorschrieb, besteht in einem Kolben *a*, in einem Sandbade stehend, die Oeffnung



mit einem zweimal durchbohrten Korke und einer Gummikappe (*m*) mit 2 Rohransätzen geschlossen. Letztere macht man nöthigen Falles mit Bindfaden fest. In dem einen Tubus sitzt dicht ein langes Trichterrohr *b*, in dem anderen das Gasleitungsrohr *c*, welches mit seinem äusseren Schenkel in die Vorlage *g* hinabreicht. Letztere steht in einem Kühltopf *h*. Dem Gasleitungsrohre (*c*), welches im Lichten eine Weite von 3,5 — 4,0 Mm. haben muss, giebt man nach der Vorlage zu eine etwas aufsteigende Richtung, damit die etwa darin sich verdichtende wässrige (oft gelblich gefärbte) Flüssigkeit in den Entwickelungskolben zurückfliessen muss. In den Kolben *a* giebt man zunächst 10 Th. gutes Kochsalz (Chlornatrium), setzt den Apparat wie angegeben zusammen, versieht das Vorlagegefäss, dessen Capacität circa 25 Th. Wasser entspricht, mit 15 Th. klarem ammonfreien destillirten Wasser und lässt den Schenkel des Gasleitungsrohres in dieses Wasser nur um 1—2 Mm. eintauchen. Dann giesst man durch das Trichterrohr *b*, welches zugleich die Stelle eines Sicherheitsrohres ausfüllt, 18 Th. rohe Englische arsenfreie Schwefelsäure, vorher verdünnt mit 2 Th. Wasser. Obgleich hierbei schon Chlorwasserstoffgas entwickelt wird und in die Vorlage übertritt, so überlässt man den Apparat mit seiner Füllung 8—10 Stunden oder eine Nacht hindurch sich selbst, damit sich die Durchmischung von Salz und Säure von selbst vollziehe und das Gemisch beim nachherigen Erhitzen weniger schäume. Mischungen aus conc. Schwefelsäure und Kochsalz haben die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen in ein starkes Schäumen einzutreten. Diesem Umstande ist zum Theil durch die Verdünnung der Schwefelsäure mit etwas Wasser vorgebeugt, er würde aber trotzdem eintreten, wenn man das Gemisch sofort erhitzt. Das unthätige Stehenlassen des Apparates mit seiner Füllung ist also nicht zwecklos. Nach dieser Zeit bewirkt man die Austreibung des Chlorwasserstoffgases durch mässige und allmählig vermehrte Feuerung. Diese Operation geht dann glatt und prompt bei einer Temperatur von 60 — 95° von Statten. Würde man die Schwefelsäure mit mehr Wasser, als angegeben ist, verdünnen, so erfordert die völlige Austreibung des Gases eine Steigerung der Temperatur bis auf 110—120°. Die in Folge der Erwärmung ausgetriebene

atmosphärische Luft im Kolben steigt zuerst in Blasen durch das Condensationswasser und dann folgt die Absorption des Chlorwasserstoffgases mit klapperndem Geräusch, indem jede in das Condensationswasser tretende Gasblase schnell absorbirt wird und das Wasser in dem Raume der Blase zusammenschlägt. Das mit Gas verbundene Wasser ist schwerer geworden und sinkt unter, um einer neuen Portion Wasser oder minder gesättigten Säure Platz zu machen. Die Masse im Kolben wird zuletzt ganz flüssig und zeigt damit auf das Ende der Operation. Diese ist beendigt, wenn das Geräusch in der Vorlage aufhört, also kein Gas mehr übertritt, und die Flüssigkeit in der Vorlage in zitternder Bewegung anfängt, in dem Gasleitungsrohr aufzusteigen und wieder zu fallen, also der Druck der äusseren Luft sich mit dem verminderten Drucke im Kolben ins Gleichgewicht zu setzen sucht. Die Luft tritt dann auch durch das Trichterrohr *b*, also auf dem kürzeren Wege, in den Kolben ein. Die Flüssigkeit in der Vorlage beginnt man mit nicht zu kaltem Wasser abzukühlen, so bald sie warm wird. Das Chlorwasserstoffgas giebt nämlich einerseits seine freie Wärme, die es im erhitzten Kolben aufgenommen hat, andererseits auch seine latente Wärme, welcher es den Gaszustand verdankt, an das Wasser ab, und verursacht daher die Erwärmung. Dass das Gasleitungsrohr nur in geringer Höhe in das Condensationswasser eintauchen darf, erklärt sich aus der ungemein grossen Begierde des Wassers, das Salzsäuregas zu verschlucken, ist aber auch unter der Gunst dieses Umstandes zweckmässig, weil das Gas im entgegengesetzten Falle eine grössere Wassersäule zu überwinden hätte, daher im Kolben einen grösseren Druck ausüben und sich kleine Undichten am Verschluss des Apparates als Ausweg aufsuchen würde.

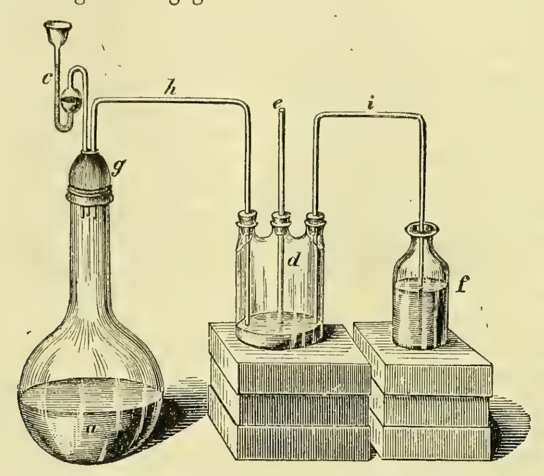
Die in der Vorlage gesammelte Säure wird das Volum von fast 18½ Th. Wasser einnehmen, circa 20,8 Th. wiegen und ein spec. Gew. von circa 1,138 haben, welches einem Gehalt von 28 Proc. Chlorwasserstoff entspricht (vergl. weiter unten die Gehaltstabelle). Um sie auf den Gehalt von 25 Proc. Chlorwasserstoff zu bringen, wäre sie bei einem spec. Gew. von 1,138 und einem Gewicht von 20,8 Th. (25 : 28 = 20,8 : x = 23,28) bis auf 23,28 Th. mit destill. Wasser zu vermehren oder mit 2,48 Th. Wasser zu verdünnen. Um dieses Geschäft mit dem Destillat vornehmen zu können, ist es angezeigt, von dem Vorlagegefäss vor der Verwendung genaue Tara zu nehmen. Die theoretische Ausbeute aus 10 Th. Chlornatrium beträgt 6,23 Th. Chlorwasserstoff oder (4 × 6,23 =) 24,9 Th. 25procentiger Salzsäure, denn

$$\begin{array}{ll} NaCl & HCl \\ 58,5 : 36,5 = 10 : x\ (= 6,23) & \end{array}$$

War die Schwefelsäure frei von Arsen und Stickstoffoxyden, so wird auch die gewonnene Säure frei von Arsen und Chlor sein, und war ferner das Kochsalz frei von Schmutztheilen, so ist sie auch frei von Schwefligsäure. Das Kochsalz ist häufig mit organischen Staub- und Schmutztheilen verunreinigt, welche auf die nur schwach verdünnte Schwefelsäure desoxydirend einwirken und die Bildung von Schwefligsäure (SO^2) veranlassen. Es muss auch eisenfrei sein, im anderen Falle kann sich eine Verunreinigung der Salzsäure mit Eisen leicht einfinden, denn Eisenchlorid verdampft im Salzsäuregase. Das zur Verwendung kommende Kochsalz ist also mit Sorgfalt auszuwählen und wird genügen, wenn es sehr weiss, rein und trocken ist. Eisenhaltiges Kochsalz hat gewöhnlich einen kleinen Stich ins Gelbliche. Eine arsenfreie rohe Schwefelsäure findet man im Handel und wird auch von der Pharmakopoë gefordert, selten ist sie aber frei von Stickstoffoxyden. Auf diese letzteren ist die Schwefelsäure also zu untersuchen und ist diese Verunreinigung constatirt, so muss man dieselbe in folgender Weise beseitigen. Man versetzt 100 Th. der Schwefelsäure

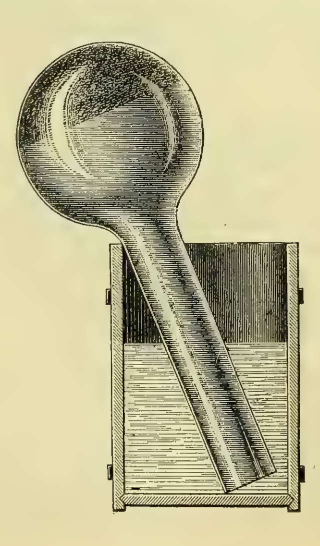
in einem kurzhalsigen Kolben allmählig mit 1,5 Th. trocknem Kochsalz, agitir und erhitzt dann im Sandbade unter einem gut ziehenden Schornsteine bis au circa 160°. Dadurch werden alle die Stickstoffoxyde beseitigt, welche aus dem Chlorwasserstoffgase Chlor frei machen.

Zur Darstellung einer vorzugsweise reinen Salzsäure, wie sie zu chemischen Analysen gebraucht wird, ist eine Waschung des Chlorwasserstoffgases, ehe es in das Condensationswasser eintritt, nothwendig. Man placirt dann zwischen Entwickelungs- und Condensationsgefäss eine Waschflasche (*d*) mit Sicherheitsrohr (*e*). Der Apparat hat dann die Zusammensetzung, wie sie in folgender Abbildung wiedergegeben ist.



Die Höhe der Waschwasserschicht in der Waschflasche (*d*) darf nur eine sehr geringe sein und die Oeffnung des Gasleitungsrohres (*h*) gerade durch das Niveau des Waschwassers geschlossen sein. Das Sicherheitsrohr (*e*) reicht tiefer in das Wasser. Das Waschwasser nimmt gewöhnlich in Folge organischer Stoffe, aus den Korken des Verschlusses herrührend, eine stark gelbe Farbe an.

Rückstand aus der Salzsäure-bereitung.



Der Rückstand aus der Bereitung nach den beiden vorstehend erwähnten Methoden ist ohne besonderen Werth und wird gewöhnlich fortgeworfen, dennoch kann er eine verschiedene Verwendung finden. Man kann aus ihm unter anderem durch Umkrystallisiren ein schön krystallisirtes Natronbisulfat darstellen, zu Zwecken der quantitativen Analyse. Gelöst in Wasser ist er besonders geeignet zum Putzen des Kupfers und Messings, jedenfalls für diesen Zweck der ätzenden Schwefelsäure vorzuziehen. Ferner liefert er mit Gyps, Thon und Carbolsäure gemischt ein vortreffliches Desinfectionsmittel für Dunggruben. Eine Verarbeitung auf Glaubersalz würde ein sehr theures Glaubersalz liefern. Will man ihn wegwerfen, so füllt man den Kolben bis zu seiner Oeffnung ganz mit Wasser und stellt ihn umgekehrt in ein Holzgefäss mit Wasser; er löst sich dann allmählig, indem die schwerere Lösung ab-

wärts sinkt, um einer neuen Portion Wasser den Zutritt zur Salzmasse zu gestatten.

Zu erwähnen ist eine Methode der Chlorwasserstoffentwickelung aus roher starker Salzsäure durch Zufliessenlassen von conc. Schwefelsäure, welche der Salzsäure unter Erhitzung das Wasser entzieht und auf diese Weise Chlorwasserstoff frei macht. Als Apparat für diese Entwickelung wird sich der eine oder der andere der beiden vorerwähnten Apparate eignen. Materiell bietet diese Methode keine Vortheile, sie erfordert sogar sowohl eine arsen-, chlor- oder schwefligsäurefreie Salzsäure, als auch eine von Arsen und Stickstoffoxyden freie Schwefelsäure, wenn das entwickelte Chlorwasserstoffgas ein reines sein soll.

Darstellung reiner Salzsäure durch Destillation der rohen Säure.

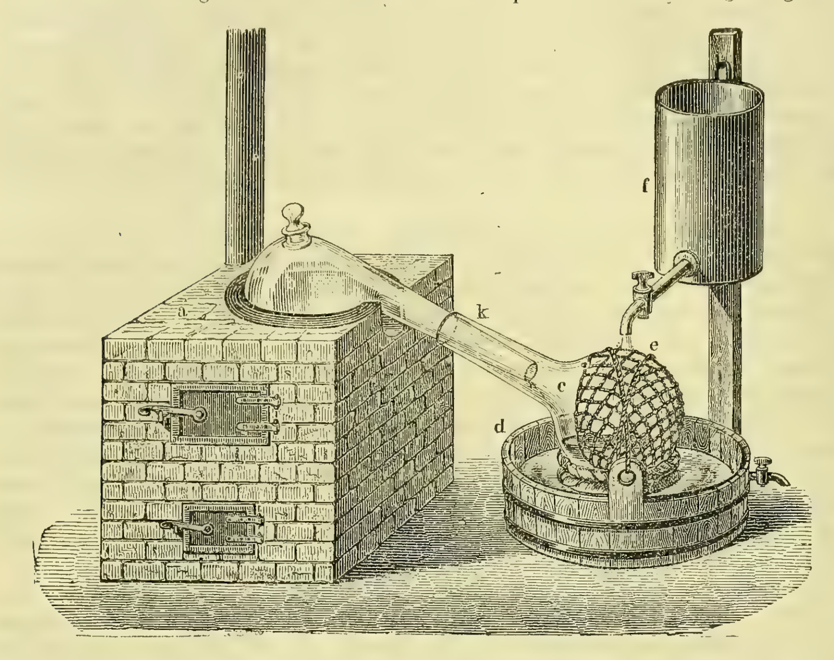
II. Die Darstellung der reinen Salzsäure durch Rectification der käuflichen rohen Säure liefert zwar die billigste reine Säure, ist aber nur dann bequem ausführbar, wenn man eine rohe Säure zur Hand hat, welche wenig gefärbt oder fast farblos ist und sich arsenfrei erweist. Verunreinigungen mit Chlor oder Schwefligsäure, von denen immer nur eines vorhanden sein kann, sind leicht zu beseitigen, indem man in dem einen Falle durch gemessenen Zusatz von wässriger Schwefligsäure oder Kupferschnitzel, im anderen Falle durch Zusatz von Chlorwasser oder Braunstein corrigiren kann. Ist die Salzsäure mit Arsenigsäure verunreinigt, so erfordert die Entfernung derselben lästige und umständliche Operationen, welche aber mit Sorgfalt ausgeführt auch die Gewinnung einer reinen Salzsäure in Aussicht stellen. Ist die rohe Säure farblos, so kann sie kaum durch organische Stoffe oder Eisen verunreinigt sein. Diese Stoffe lassen sich übrigens unschädlich machen.

Die rohe Säure ist zunächst vornehmlich auf Arsengehalt, und nur dann, wenn sie arsenfrei befunden wird, auf Chlor oder Schwefligsäure zu untersuchen. Ist sie arsenhaltig, so verdünnt man sie ungefähr bis auf ein spec. Gewicht von 1,128—1,130, giesst sie in einen im Sandbade stehenden Topf aus Steingut, stellt 2—3 lange Streifen Kupferblech hinein und lässt unter Erwärmung bis ungefähr zu 35° einen Tag stehen. Dann nimmt man die Kupferbleche, auf welches das Arsen niedergeschlagen ist, heraus, scheuert sie mit Sand ab und blank und stellt sie nochmals einen halben bis einen ganzen Tag in die Säure. Dann wird auch die letzte Spur des Arsens, aber auch gleichzeitig freies Chlor der Säure entzogen sein. Enthielt die rohe Säure Schwefligsäure, so kann dieselbe durch Hineinwerfen einiger Körnchen Manganhyperoxyd beseitigt werden, da dann ein etwaiger geringer Chlorüberschuss durch das Kupfer fortgenommen wird. Ist die Säure mit organischen Stoffen verunreinigt, so wird das Chlor auch hier seine Schuldigkeit thun.

Enthält die rohe Salzsäure Eisenchlorid, so ist die Ueberführung desselben in Chlorür, welches nicht flüchtig ist, durch Beigabe von Kupferschnitzel in die Retorte leicht zu bewerkstelligen.

Die auf die eine oder andere Weise einer Präliminarreinigung unterworfen gewesene Salzsäure wird in eine Retorte, in welche man vorher einige wenige kleine Schnitzel eines reinen Kupfers gegeben hat, um das Chloreisen im Status des Chlorürs zu erhalten, durch einen langen Trichter eingegossen, so dass ein Aufspritzen und ein Bespritzen des Retortenschnabels nicht möglich ist, und die Retorte mit einer Kolbenvorlage, welche etwas kalte, aber reine Salzsäure oder wenig kaltes Wasser enthält, ohne alles Lutum verbunden, nur liege der Kolbenmund dicht um den Retortenschnabel. Da anfangs der Destillation neben wenigen Wasserdämpfen mehr Chlorwasserstoffgas übergeht, so ist von vorn an die Vorlage mit sehr kaltem Wasser zu kühlen, damit die Chlorwasserstoffdämpfe, specifisch schwerer gemacht, sich in das vorgeschlagene Wasser oder die reine Salz-

säure niedersenken. Mit dem Vorschreiten der Destillation wird die übergehende, Salzsäure im Chlorwasserstoffgehalt ärmer und erst, wenn der Gehalt der Säure auf 20 Proc. herabgesunken und die Siedetemperatur auf 110° gestiegen ist



bleibt letztere stationär und die übergehende Säure enthält nicht mehr und weniger als 20 Proc. Chlorwasserstoff. Als Rückstand lässt man 1/4—1/5 der Säure in der Retorte. Dieser Rückstand ist zur Chlorentwickelung noch brauchbar.

Eine Reinigung der rohen Salzsäure von Arsen nach der von BETTENDORF empfohlenen Methode, welche darin besteht, dass man die Säure mit Zinnchlorür versetzt und dadurch aus der Arsenigsäure das Arsen metallisch ausscheidet, ist eine ganz verfehlte, denn es bildet sich dabei Zinnchlorid, welches mit der Salzsäure überdestillirt, auch lässt sich die Absonderung des ausgeschiedenen Arsenmetalls nur durch eine sehr sorgfältige Filtration bewerkstelligen. Bleibt nur eine Spur des Arsens in der Säure, so geht dieselbe in der Kochhitze der Säure wieder als Chlorarsen in das Destillat über, um sich mit dem Wasser in dem Destillat zu Chlorwasserstoff und Arsenigsäure zu sersetzen. Nach dieser Methode gewinnt man also in jedem Falle eine zinnhaltige, wenn auch bei sorgfältiger Arbeit eine arsenfreie Salzsäure.

Die alte Methode, die rohe Säure mit Schwefelwasserstoff zu sättigen oder mit einigen Stückchen Schwefeleisen zu versetzen und das Arsen als Schwefelarsen zu beseitigen, giebt zwar sehr gute Resultate, jedoch ist die Arbeit mit Schwefelwasserstoff immer eine solche, welche man in jedem pharmaceutischen Laboratorium meidet, wenn es nur sein kann, abgesehen von der Schwierigkeit, den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus der Säure zu entfernen. Letzteres bewerkstelligte man durch längeres Stehenlassen der Säure an der Luft. Die Methode, die Salzsäure mit Kalibichromat zu behandeln, um die Arsenigsäure in Arsensäure zu verwandeln, welche mit den Säuredämpfen nicht destillirt, bringt eine Masse freien Chlors in das Präparat, andererseits ist in einer conc.

Salzsäure, welche Arsensäure enthält, in der Destillationshitze die Bildung von Chlorarsen nicht vollständig zurückgehalten.

Theorie der Salzsäuredarstellung.

Die Theorie der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure ($HCl + aq$) oder die Entwickelung des Chlorwasserstoffgases aus Chlornatrium (Kochsalz) und Schwefelsäure nach der oben sub I. angegebenen Vorschrift ist den Ansichten der Binairtheorie entsprechend folgende: Die Schwefelsäure (HO, SO^3) hat als eine sehr starke Säure ein energisches Bestreben, sich mit starken Oxydbasen, wie z. B. Natriumoxyd (NaO), zu verbinden. Bei ihrer Einwirkung auf Chlornatrium ($NaCl$) findet sie zwar keine Oxydbase vor, sie giebt aber, um ihrer chemischen Verwandtschaft zu genügen, an das Chlornatrium das Hydratwasser (HO) ab, welches seinen Sauerstoff an das Natrium und den Wasserstoff an das Chlor abtritt. Das in Natriumoxyd (NaO) verwandelte Natrium wird von der Schwefelsäure gebunden und bildet damit schwefelsaures Natron oder Natronsulfat, das in Chlorwasserstoff (HCl) verwandelte Chlor entweicht als gasförmiger Körper, welcher mit Wasser in Berührung von diesem mit Begierde absorbirt wird. HO, SO^3 und $NaCl$ geben NaO, SO^3 und HCl. Werden gleichviel Aequivalente Schwefelsäure und Chlornatrium in gegenseitige Wirkung gesetzt, so folgt die Schwefelsäure zunächst ihrem Bestreben mit dem Natron ein Bisulfat zu bilden.

Schwefelsäurehydrat		Chlornatrium		Natronbisulfat		Chlorwasserstoff		Chlornatrium
$2\,(HO, SO^3)$	u.	$2\,NaCl$	geben	$NaO, SO^3 + HO, SO^3$	u.	HCl	u.	$NaCl$

Erst bei einer Hitze von mehr den 200° wirkt das zweite Aequivalent Schwefelsäure aus dem Natronbisulfat auf das unzersetzte Chlornatriumäquivalent, so dass neutrales Natronsulfat entsteht.

Natronbisulfat		Chlornatrium		neutrales Natronsulfat		Chlorwasserstoff
$NaO, SO^3 + HO, SO^3$	und	$NaCl$	geben	$2\,(NaO, SO^3)$	und	HCl

Um nun die Zersetzung des Chlornatriums bei einer nahe dem Kochpunkte des Wassers liegenden Temperatur zu vollenden, fordert die Vorschrift alsbald 2 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Chlornatrium.

2 Aeq. Schwefelsäurehydrat $= 2 \times 49$		1 Aeq. Chlornatrium $= 58{,}5$		1 Aeq. Natronbisulfat $= 120$		1 Aeq. Chlorwasserstoff $= 36{,}5$
$2\,(HO, SO^3)$	und	$NaCl$	geben	$NaO, SO^3 + HO, SO^3$	und	HCl

Auf 10 Th. Chlornatrium würden zu der in vorstehendem Schema ausgedrückten Zersetzung 16,75 Th. des Schwefelsäurehydrats gehören, denn

NaCl		2 (HO, SO³)		Kochsalz		Schwefelsäurehydrat
58,5	:	98	=	10	:	x (= 16,75)

Die Vorschrift giebt eine grössere Menge Schwefelsäure an, weil die Engl. Schwefelsäure mehr Wasser als das einfache Hydrat enthält und gewöhnlich ein Aequivalentgewicht von 53 beansprucht. Diesem Umstande entsprechend sind auf 10 Th. Chlornatrium 18 Th. Engl. Schwefelsäure vorgeschrieben (58,5 : 106 = 10 : 18,1).

Begegnen sich nach den Anschauungen der modernen Chemie 2 Moleküle Natriumchlorid und 1 Molekül Schwefelsäure, so ist bei geringer Wärme der Erfolg die Abscheidung von 1 Mol. Chlorwasserstoff und die Bildung von 1 Mol. Natriumbisulfat, 1 Mol. Natriumchlorid bleibt aber intakt.

$$2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) \text{ und } \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ geben } \left.\begin{matrix}SO_2''\\NaH\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Natriumchlorid — Schwefelsäure — Natriumbisulfat — Natriumchlorid — Chlorwasserstoffsäure

Bei starker Hitze entsteht Natriumsulfat und beide Moleküle Chlornatrium geben ihren Chlorgehalt zur Salzsäurebildung her.

$$2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) \text{ und } \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ geben } \left.\begin{matrix}SO_2''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Natriumchlorid — Schwefelsäure — Natriumsulfat — Chlorwasserstoffsäure

Bei gleichviel Molekülen Natriumchlorid und Schwefelsäure, entsprechend der oben unter I. gegebenen Vorschrift, ist der Erfolg der chemischen Begegnung Natriumbisulfat und Chlorwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ geben } \left.\begin{matrix}SO_2''\\NaH\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlornatrium — Schwefelsäure — Natriumbisulfat — Chlorwasserstoffsäure

Die unter der Bereitungsweise II. angegebene Umwandlung der Schwefligsäure durch Chlor vollzieht sich nach dem Schema

Schwefligsäure — Chlor — Wasser — Schwefelsäure — Salzsäure

$$SO^2 \text{ und } Cl \text{ und } HO \text{ geben } SO^3 \text{ und } HCl$$

oder

$$SO_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ und } 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) \text{ geben } \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

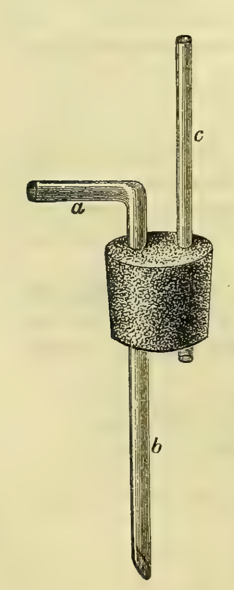
Schwefligsäureanhydrid — Chlor — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoffsäure

Eigenschaften der offic. reinen Salzsäure.

Die reine officinelle Salzsäure stellt eine vollkommen farblose wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem Geruche dar, welche an der Luft nicht oder kaum rauchend ist und beim Erhitzen sich völlig verflüchtigt. Sie besteht aus Wasser, welches 25 Proc. seines Gewichtes trocknen Chlorwasserstoffgases enthält und daher bei 15° ein spec. Gew. von 1,124, bei 20° ein solches von 1,122 aufweist.

Aufbewahrung der reinen und rohen Salzsäure.

Die reine und die rohe Salzsäure sollen vorsichtig aufbewahrt werden, d. h. getrennt von der Hauptreihe der milderen Arzneikörper. Der Aufbewahrungsort des Vorrathes ist ein kühler Raum, bei uns der Keller. Von dem Standgefäss der reinen Säure ist verlangt, dass es mit einem Glasstopfen geschlossen sei, bei dem Verschluss des Gefässes mit der rohen Säure kann ein Kork verwendet werden. Damit letzterer nicht zu schnell zerfressen werde, tränkt man ihn mit heissem Paraffin. Hier befindet sich die reine Salzsäure unter einem weniger dichten Verschluss als die rohe Säure, denn Glasstopfen schliessen nie so dicht, dass eine Abdunstung von Chlorwasserstoff vollständig gehindert wäre. Da nun die Räume der Apothekenlocalien stets eine ammonhaltige Luft einschliessen, so wird sich der Glasstopfen und die Halsmündung der Flasche auch stets mit einem weissen, oft millimeterdicken Reife von Chlorammonium überziehen, und die Säure, welche man ausgiesst mit Ammon verunreinigen. Dies ist der Grund, warum man Stopfen und Hals der Säureflasche mit einer übergestülpten gläsernen Kapsel von der äusseren Luft abschliessen soll.



Die rohe Säure raucht so bedeutend, wenn man sie aus dem Vorrathsgefäss in ein kleineres Gefäss eingiesst, dass der Rauch das Zimmer oder den Kellerraum ausfüllt. Da das Aufbewahrungsgefäss nicht durch einen Glasstopfen geschlossen zu sein braucht und man diesen Stopfen durch einen in Paraffin erwärmten Kork ersetzen darf, so empfiehlt sich folgende einfache Abfüllvorrichtung. Der Kork der etwas weithalsigen Flasche ist zweimal durchbohrt. In die eine Bohröffnung ist ein circa 0,5 Cm. weites, am oberen Ende rechtwinkelig gebogenes und tief in die Flasche hinabreichendes Glasrohr (*a b*) eingeschoben, die andere Bohröffnung füllt ein etwas engeres offnes kleines Glasrohr (*c*) aus. Durch Neigen der Flasche kann man nun bequem aus dem Rohr *a b* in die kleinere Flasche einfüllen, wobei das kleinere Rohr *c* als Luftrohr dient.

Die Prüfung der rohen Salzsäure ist nach der Anfoderung der Pharmakopöe eine beschränkte, insofern sie sich kaum auf die Constatirung eines spec. Gew. von 1,160—1,170, wohl aber auf die Abwesenheit von Arsenigsäure erstreckt. Das spec. Gew. zu bestimmen ist eine zu lästige Arbeit und wird von den Apothekenrevisoren selten ausgeführt. Es genügt in ein Reagirglas etwas der Säure zu giessen und auf ihre Oberfläche einen Tropfen Perubalsam auffallen zu lassen. Derselbe geht beim Agitiren immer wieder an die Oberfläche, wofern das spec. Gewicht der Säure nicht geringer als 1,160 ist. Die Angabe der Pharmakopöe, dass eine Salzsäure von 1,160—1,170 spec. Gew. 30—33 Proc. Chlorwasserstoff enthalte, beruht auf einem Irrthum, richtiger wäre die Angabe von 32—34 Proc. gewesen. Dieser Irrthum ist hier ohne Werth, da auch im Falle einer richtigen Angabe aus dieser kein rechter Nutzen für pharmaceutische Arbeiten erwächst.

Prüfung der rohen Salzsäure.

Wichtig ist das Verlangen der Pharmakopöe, dass die rohe Säure frei von Arsen sein soll. Zur Prüfung auf Arsen ist die von BETTENDORF zuerst angegebene Methode vorgeschrieben, ohne dass auf ein etwa störendes Verhalten der Schwefligsäure hierbei Bezug genommen ist. Auf 10 Gm. der rauchenden Salzsäure giebt man circa 1 Gm. Zinnchlorür, schüttelt bis zur Lösung und erwärmt alsbald auf ungefähr 90° C. oder stellt eine halbe Stunde bei Seite. Bei Gegenwart von Arsen färbt sich die Säure mehr oder weniger braun in Folge der Abscheidung metallischen Arsens. Diese Probe ist äusserst empfindlich und nur im seltensten Falle wird sich eine rohe Salzsäure, so wie sie heute in den Handel kommt, vollständig arsenfrei erweisen. Um nun in den Besitz einer revisionsfähigen Salzsäure zu gelangen, muss man im Nothfalle die weiter unten angegebene Desarsenication vornehmen.

Die obige BETTENDORF'sche Reaction auf Arsen erklärt das Schema:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{3\,SnCl} \text{ und } \underset{\text{Arsenigsäure}}{AsO^3} \text{ und } \underset{\text{Salzsäure}}{3\,HCl} \text{ geben } \underset{\text{Zinnchlorid}}{3\,SnCl^2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{3\,HO} \text{ und } \underset{\text{Arsen}}{As}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Zinnprotochlorid}}{3\left(\begin{matrix}Sn''\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Big)} \text{ und } \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}AsO'''\\AsO'''\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Salzsäure}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} \text{ geben } \underset{\text{Zinnperchlorid}}{3\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\Cl_4\end{matrix}\right\}\Big)} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} \text{ und } \underset{\text{Arsen}}{2\,As}$$

Es findet allerdings hier noch gleichzeitig eine Reduction des Zinnchlorürs statt, denn das ausgeschiedene Arsen enthält stets 2—4 Proc. Zinnmetall.

Es wird manchem Apotheker sehr schwer werden, zu einer völlig arsenfreien rohen Salzsäure, welche nur von einigen wenigen Fabriken in den Handel gebracht wird, zu gelangen und dennoch verlangt der Revisor eine arsenfreie Säure. In einem solchen Falle bleibt nichts übrig, als die Säure 10—15 Tage über Kupferspänen oder Kupferblechstückchen stehen zu lassen und einige Male zu agitiren. Auf circa 1 Liter Säure werden 3—5 Gm. Kupferspäne genügen. Die Säure wird dadurch etwas kupferhaltig, welche Verunreinigung keine Beanstandung findet und auch für die Anwendung der Säure gegenstandslos ist. Sind die Kupferspäne nicht blank, so müssen sie mit verdünnter Schwefelsäure zuvor blank gebeizt und mit Wasser abgewaschen werden.

Desarsenication der rohen Salzsäure.

Wenn man sich den Wortlaut der Pharmakopöe näher ansieht, so wird eine total reine Salzsäure gefordert und nur eine Verunreinigung mit Thallium ist ausser Acht gelassen.

Prüfung der offic. reinen Salzsäure.

1) Eine Färbung, Trübung oder Fällung durch Schwefelwasserstoffwasser in der für diese und die folgenden Prüfungen mit dem Fünffachen Wassers verdünnten Säure würde auf metallische Verunreinigungen (aus-

genommen Eisen und Zink), eine braune auf Zinn (nach der BETTENDORF'schen Methode der Reinigung als Zinnchlorid in der Salzsäure vorhanden), eine weissliche Trübung auf Schwefligsäure oder starke Mengen freien Chlors (oder Eisenchlorid), eine gelbe auf Arsenigsäure und Selenigsäure hindeuten. Keineswegs ist die Abwesenheit kleiner Spuren Arsenigsäure sicher, wenn durch Schwefelwasserstoff auch keine gelbe Trübung alsbald entsteht.

2) Chlorbaryum giebt, da es in starker Salzsäure schwerlöslich ist, nur in der mit dem 5fachen Wasser verdünnten Säure durch eine weisse Trübung Schwefelsäure (aus Schwefligsäure enstanden) zu erkennen.

3) Schwefelcyankalium erzeugt eine rothe Färbung, wenn Spuren Eisenchlorid anwesend sind.

4) Die Zumischung von Jodkalium (das kein jodsaures Salz enthalten darf) und Stärkekleister ergiebt eine blaue Färbung in Folge der Bildung von Jodstärkemehl, wenn freies Chlor gegenwärtig ist.

5) Zur Nachweisung der Verunreinigung mit Arsenigsäure und Schwefligsäure wird ein besonderes Verfahren angegeben, welches mit dem von HAGER angegebenen Verfahren zum Nachweise der Hydrüre des Schwefels, Arsens, Antimons und Phosphors in vieler Hinsicht übereinstimmt, aber keineswegs empfehlenswerth, sogar unpraktisch ist.



Vorrichtung zur Prüfung der Salzsäure auf Schwefligsäure und Arsenigsäure nach der Pharmakopöe. *a* Salzsäure mit Zinkstückchen, *b* Baumwollenstopf, *p* Fliesspapier mit Silbernitratlösung betropft, oder in Stelle desselben *c* ein passender Glasdeckel mit Silbernitratpapier.

Einige Stückchen chemisch reinen Zinks werden in einem etwas langen Reagircylinder mit der Säure, welche mit einer zweifachen Menge destillirtem Wasser verdünnt ist, übergossen, so dass der Cylinder circa bis zu einem Zehntel seines Rauminhaltes gefüllt ist. In den oberen Theil des Cylinders schiebt man einen Bausch mit Bleiacetatlösung durchnässter Baumwolle und bedeckt das Gefäss mit Fliesspapier, welches mit Silbernitratlösung betropft ist. Diese Vorrichtung ist durch beistehende Figur *A* bildlich vergegenwärtigt. Nach einer halben Stunde der Gasentwickelung soll weder die Baumwolle noch das Papier geschwärzt sein. Im ersteren Falle würde eine Verunreinigung der Salzsäure mit Schwefligsäure, im anderen Falle mit Arsenigsäure angedeutet werden. Es wird erklärlich sein, dass, wenn der Baumwollenpfropf nur an einer Stelle einen stecknadelweiten Durchgang lässt, dann auch, wenn nur Schwefligsäure die Verunreinigung ist, das Silberpapier eine Schwärzung erfahren muss. Andererseits wird in dem Falle, wo die Schwefligsäure die Arsenigsäure um ein Vielfaches überwiegt, das aus der Reduction der Schwefligsäure enstehende Schwefelwasserstoff eine Arsenwasserstoffbildung ganz zurückhalten und es kann

der Fall eintreten, dass der gut schliessende Baumwollenpfropf geschwärzt und das Papier mit Silbernitratlösung unverändert bleibt. Endlich kann bei völlig dicht schliessendem Baumwollenpfropf eine Auseinanderreissung des Gefässes durch Wasserstoffgas stattfinden. Die von der Pharmakopöe angegebene Methode ist also eine wenig zuverlässige.

Dieses Prüfungsverfahren erfährt nach der HAGER'schen Methode eine andere Gestaltung. Da die Pharmakopöe bei vielen anderen Arzneistoffen in Betreff der Prüfung auf Arsen auf ihre Angabe hier unter Salzsäure hinweist, so ist es auch entschuldigt, wenn ich die HAGER'sche Methode für den vorliegenden Fall etwas ausführlicher behandle. Es entwickelt sich bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure auf chemisch reines Zink neben Wasserstoffgas:

a. Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Schwefligsäure, Unterschwefligsäure und den übrigen unfertigen Oxydationsstufen des Schwefels, selbst bei Gegenwart schwefelhaltiger Proteïnstoffe.

b. Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor, Phosphorigsäure Unterphosphorigsäure, Phosphormetallen, selbst phosphorhaltiger Proteïnstoffe.

c. Arsenwasserstoff bei Gegenwart von Arsenigsäure und Arsensäure.

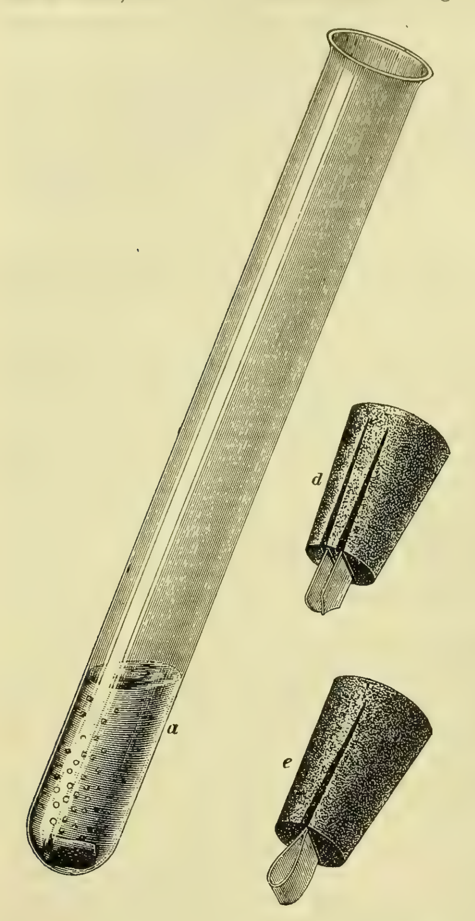
d. Antimonwasserstoff bei Gegenwart der Oxyde des Antimons.

Obgleich die Bildung dieser gasigen Hydrüre durch die Gegenwart mancher anderen Stoffe gestört oder zurückgehalten wird, so ist dieser Umstand nur zum Theil von Einfluss auf die Methode selbst, weil sie eine äusserst empfindliche ist und trotz aller Hindernisse die Bildung von Spuren dieser Hydrüre nur in den seltensten Fällen zurückgehalten wird. So kann die Gegenwart von Kupfersulfat sowohl die Bildung von Schwefelwasserstoff und Arsen-wasserstoff bedeutend, aber selten total zurückhalten.

Enthält die zu untersuchende Substanz Salpetersäure, so ist diese allerdings vor dem Experiment durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu beseitigen. Bei der Prüfung der Salzsäure auf einen Gehalt von Schwefligsäure und Arsenigsäure ist, wenn man bestimmte Resultate beabsichtigt, sowohl auf Schwefligsäure als wie auch auf Arsenigsäure in zwei parallelen Experimenten vorzugehen.

Das erste Experiment besteht darin, dass man in einen 15—20 Cm. langen und circa 1,4 Cm. weiten Reagircylinder die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte 25proc. Salzsäure giebt, so dass der Cylinder zu $^1/_{10}$—$^1/_8$ seines Rauminhaltes gefüllt ist, dann in die Salzsäure 1—2 erbsengrosse Stückchen chemisch reinen Zinks wirft und den Cylinder in eine schräge Lage gebracht mit einem Kork locker schliesst, welcher zweimal parallel gespalten ist und in jedem Spalt einen Streifen Pergamentpapier eingeklemmt enthält, von welchem der eine auf der nach Aussen gewendeten Seite mit Bleiessig, der andere ebenfalls auf der nach Aussen gewendeten Seite mit Silbernitratlösung befeuchtet oder betropft ist. Letzteres geschieht mittelst eines Glasstabes oder mit dem Stopfen der entsprechenden Gefässe. Ist der Kork zu dicht schliessend, so macht man in seiner Länge mit dem Federmesser einen kleinen winkligen Ausschnitt, so dass ein Austritt des entwickelten Gases aus dem Cylinder nicht ganz gehindert ist. Die Vorrichtung ist in umstehender Figur bildlich angedeutet. Da Arsenwasserstoff Bleisalz nicht schwärzt, es aber durch Schwefelwasserstoff leicht gebräunt oder geschwärzt wird, Silbersalz aber sowohl durch das eine wie das andere Gas geschwärzt wird, so ist das Ergebniss des Experiments dem entsprechend. Wurde nur das Silberpapier geschwärzt, so ist die Salzsäure von Schwefligsäure frei aber nicht von einer Verunreinigung mit Arsenigsäure. Das geschwärzte Silberpapier wird, wenn die Schwärzung durch Arsenwasserstoff verursacht wurde, durch Maceration in verdünnter Cyankaliumlösung nicht wieder farblos. Diese

letztere Probe sei hier nur zur Belehrung angegeben. Wurde das Bleipapier auch geschwärzt, so ist die Gegenwart von Schwefligsäure in der Salzsäure unzweifelhaft, es ist dann aber die Prüfung auf Arsenigsäure besonders auszuführen, und zwar verwandelt man die Schwefligsäure in Schwefelsäure und wiederholt das Experiment als zweites in gleicher Weise. Einfach ist es natürlich, beide Experimente zugleich anzustellen. Man giebt zur Ausführung des zweiten Experiments zunächst circa 4 CC. der unverdünnten Salzsäure in den Reagircylinder und tröpfelt unter gelindem Schwenken desselben Kalihypermanganatlösung dazu, bis die Säure einen gelblichen oder bräunlichen Farbenton angenommen hat oder bis sie einen schwachen Chlorgeruch ausduftet. Dann verdünnt man mit einem gleichen Volum Wasser, giebt einige erbsengrosse Zinkstückchen hinzu, setzt den Kork mit dem Blei- und dem Silberpapier auf und stellt circa 15 bis 30 Minuten an einen schattigen oder dunklen Ort. Nach dieser Zeit wird man, war Arsenigsäure in der Salzsäure zugegen und die Schwefligsäure ganz in Schwefelsäure verwandelt, das Silberpapier geschwärzt finden. Das Bleipapier dient hier nur als Controle für die vollständige Beseitigung der Schwefligsäure. Bei diesem vorgezeichneten Verfahren ist das Resultat klar und evident und ein Irrthum ausgeschlossen. Das freie Chlor in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Arsenwasserstoffbildung nicht und wird zunächst vom Zink gebunden.



Vorrichtung der Prüfung der Salzsäure auf Schwefligsäure und Arsenigsäure nach HAGER. *a* Salzsäure mit Wasser verdünnt und einige Zinkstückchen. *d* zweimal gespaltener Kork mit zwei Streifen Papier, das abgerundete mit Bleiessig, das zugespitzte mit Silbernitratlösung bestrichen. *e* ein einmal gespaltener Kork nur mit einem Papierstreifen versehen.

Die Prüfung der reinen Salzsäure ist noch zu vervollständigen. 1) Nach dem Verdampfen einiger Gramme Salzsäure ergiebt ein Rückstand fixe Verunreinigungen. — 2) Chlor und Schwefligsäure schliessen sich gegenseitig aus, d. h. es kann nur eine dieser beiden Verunreinigungen in der Salzsäure vorhanden sein, weil beide Körper sich nach folgendem Schema umsetzen:

Schwefligsäure		Chlor		Wasser		Schwefelsäure		Salzsäure.
SO^2	und	Cl	und	HO	geben	SO^3	und	HCl
SO_2	und	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	geben	SO_3	und	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$

Fällt also die Probe auf Schwefligsäure bejahend aus, so ist freies Chlor nicht vorhanden. — 3) Thalliumchlorür ist zuweilen in der Salzsäure immer nur in Spuren, in reiner Salzsäure selten in sehr minimalen Spuren vorhanden. Es gelangt durch Verdampfung aus thalliumhaltiger roher Salzsäure in die daraus dargestellte reine Salzsäure. Der Nachweis gelingt bekanntlich am sichersten auf spectralanalytischem Wege. Den Hilfsmitteln der pharmaceutischen Praxis entspricht folgendes Verfahren der Prüfung, welches wenigstens starke Spuren Thallium erkennen lässt. Man giebt in ein Reagirkölbchen 25 CC. der 25proc. Salzsäure und wirft nach und nach 3 Gm. reines Zink hinzu. Unter lebhafter Gasentwickelung löst sich das Zink, der letzte Antheil desselben in Form einer grauen lockeren Metallmasse zeigt sich gegen die Säure etwas resistent. Man lässt absetzen, decanthirt die klare Säure und giesst auf den geringen Metallrückstand circa 5 CC. frischer Salzsäure und löst mit Hilfe mässiger Wärme auf, nöthigen Falls giebt man noch 1—2 CC. Salzsäure hinzu. Nach vollständiger Lösung kühlt man die Flüssigkeit durch kaltes Wasser ab und vermischt mit einem dreifachen Volum 90proc. Weingeist. Nach mehrstündigem Stehen findet man auf dem Boden des Gefässes einen weissen, aus kleinen Krystallchen bestehenden Bodensatz, wenn starke Spuren Thallium in der Salzsäure vorhanden waren. Bei Behandlung von 250 CC. Salzsäure konnte ich aus einer gekauften reinen Salzsäure in ähnlicher Weise annähernd 0,0005 Gm. Thalliumchlorür sammeln. — 4) Auf Eisenchlorid, welches in gleicher Weise wie das Thalliumchlorid in die reine Salzsäure hineinkommt, ist zu prüfen, wenn die Säure nicht vollständig farblos erscheint. Die Prüfung geschieht in der verdünnten Säure entweder mit Schwefelcyankalium oder nach Uebersättigung mit Ammon durch Schwefelammonium.

Ein weiteres Kriterium der Güte der reinen Salzsäure ist der vorschriftsmässige Gehalt an Chlorwasserstoff oder das von der Pharmakopöe vorgeschriebene specifische Gewicht, welches zu dem Chlorwasserstoffgehalt in einem fast durchweg gleichen Verhältniss steht. Die von Hager bereits vor 15 Jahren in seinem Commentar zu den Pharmakopöen Nord-Deutschlands aufgestellte Gehaltstabelle ist für die pharmaceutische Praxis äusserst bequem. Auf der folgenden Seite 82 findet man sie angegeben.

Anwendung der Salzsäure.

Die reine Salzsäure gilt als ein die Verdauungsflüssigkeit (Pepsin) unterstützendes, die Verdauung belebendes und die Säurebildung beschränkendes, die Nerventhätigkeit anregendes Mittel, welches neben seiner tonischen Wirkung sich auch antiseptisch erweist. Daher findet sie besonders Anwendung in typhoiden Fiebern, beim Scharlach, bei Leberleiden, Nierenleiden, Verdauungsstörungen etc. in Mixturen zu 2,0—5,0 auf 150,0—200,0 Wasser, Altheeschleim etc., im Getränk zu 1,0—2,0 in 200,0 Zuckerwasser, sie greift aber stark die Zähne an. Dosis für den innern Gebrauch 0,25—0,5. Aeusserlich kommt sie in Gurgelwässern (2,0 zu 100,0), Augenwässern (2,0 zu 150,0), in Salben (1 zu 10 Fett), in Umschlägen (1,5 zu 100,0), bei Diphtheritis, Croup, Mundschwämmchen, Mundfäule, Geschwüren, einigen Hautleiden etc. in Anwendung. Zu einem Vollbade nimmt man gewöhnlich 100,0—150,0, zu einem Fussbade 40,0 rohe Salzsäure, gewöhnlich mit Salpetersäure gemischt. Die rohe Salzsäure wird hauptsächlich zur Chlorgasbereitung benutzt. Der Klemptner gebraucht sie als Löthwasser, der Maurer zur Reinigung des Rohbaues von Kalkschmutz, der Färber zur Darstellung von Beizen, der Landwirth zur Prüfung der Ackererde auf Mergelgehalt, Fabriken zum Auflösen des Kesselsteins etc.

TABELLE

über den Chlorwasserstoffgehalt der flüssigen Salzsäure von verschiedenem spec. Gew. Temperatur 15° C.

Proc. Chlorwasserstoff	Spec. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spec. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spec. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spec. Gewicht
41	1.2013	31.25	1.1551	21.5	1.1056	11.75	1.0573
40.75	1.2002	31	1.1539	21.25	1.1044	11.5	1.0561
40.5	1.1991	30.75	1.1526	21	1.1031	11.25	1.0549
40.25	1.1980	30.5	1.1513	20.75	1.1019	11	1.0537
40	1.1969	30.25	1.1501	20.5	1.1007	10.75	1.0524
39.75	1.1958	30	1.1488	20.25	1.0994	10.5	1.0512
39.5	1.1947	29.75	1.1475	20	1.0982	10.25	1.0500
39.25	1.1936	29.5	1.1462	19.75	1.0969	10	1.0488
39	1.1925	29.25	1.1450	19.5	1.0957	9.75	1.0475
38.75	1.1913	29	1.1437	19.25	1.0945	9.5	1.0463
38.5	1.1902	28.75	1.1424	19	1.0932	9.25	1.0451
38.25	1.1890	28.5	1.1412	18.75	1.0920	9	1.0439
38	1.1878	28.25	1.1399	18.5	1.0907	8.75	1.0427
37.75	1.1867	28	1.1386	18.25	1.0895	8.5	1.0414
37.5	1.1855	27.75	1.1373	18	1.0883	8.25	1.0402
37.25	1.1844	27.5	1.1361	17.75	1.0870	8	1.0390
37	1.1833	27.25	1.1348	17.5	1.0858	7.75	1.0378
36.75	1.1821	27	1.1335	17.25	1.0845	7.5	1.0366
36.5	1.1810	26.75	1.1323	17	1.0833	7.25	1.0353
36.25	1.1798	26.5	1.1310	16.75	1.0821	7	1.0341
36	1.1787	26.25	1.1297	16.5	1.0807	6.75	1.0329
35.75	1.1775	26	1.1284	16.25	1.0795	6.5	1.0317
35.5	1.1763	25.75	1.1272	16	1.0783	6.25	1.0305
35.25	1.1752	25.5	1.1259	15.75	1.0770	6	1.0292
35	1.1739	25.25	1.1246	15.5	1.0758	5.75	1.0280
34.75	1.1727	25	1.1234	15.25	1.0746	5.5	1.0268
34.5	1.1714	24.75	1.1221	15	1.0733	5.25	1.0256
34.25	1.1702	24.5	1.1208	14.75	1.0721	5	1.0244
34	1.1689	24.25	1.1196	14.5	1.0709	4.75	1.0231
33.75	1.1677	24	1.1183	14.25	1.0696	4.5	1.0219
33.5	1.1664	23.75	1.1170	14	1.0684	4.25	1.0207
33.25	1.1652	23.5	1.1157	13.75	1.0672	4	1.0195
33	1.1639	23.25	1.1145	13.5	1.0659	3.5	1.0170
32.75	1.1627	23	1.1132	13.25	1.0647	3	1.0146
32.5	1.1614	22.75	1.1119	13	1.0635	2.5	1.0122
32.25	1.1602	22.5	1.1107	12.75	1.0622	2	1.0097
32	1.1589	22.25	1.1094	12.5	1.0610	1.5	1.0073
31.75	1.1577	22	1.1081	12.25	1.0598	1	1.0048
31.5	1.1564	21.75	1.1069	12	1.0585	0.5	1.0024

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Chlorwasserstoffsäure

von 28 bis 35 Proc. ungefähr um 0.0005
von 20 bis 27 „ „ „ 0.0004
von 13 bis 19 „ „ „ 0.0003.

Acidum hydrochloricum dilutum.

Verdünnte Salzsäure. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Acĭdum hydrochlorĭcum dilūtum.

Nimm: reine Salzsäure und destillirtes Wasser, von jedem gleich viel, und mische.

Sie sei klar, farblos und von 1,060 spec. Gew.

Sie werde in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

An dem lateinischen Wortlaut der Pharmakopöe verdient der eine Glasstopfen, mit welchem mehrere Gefässe geschlossen werden sollen, eine Rüge, man hätte wenigstens für jedes Gefäss einen Glasstopfen zulassen sollen. Andererseits wird man die verdünnte Salzsäure schwerlich in mehreren Flaschen halten, sondern nur in einer einzigen. Das spec. Gewicht ist richtiger 1,061 bei 15° C.

Acidum lacticum.

Milchsäure. Acĭdum lactĭcum. *Acide lactique. Lactic acid.*

Eine klare farblose oder gelbliche, syrupdicke, geruchlose, sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,24 spec. Gew., in starker Hitze verkohlend, mit leuchtender Flamme verbrennend und ohne Rückstand flüchtig, in Wasser und auch in Weingeist, selbst in Aether löslich.

Mit gelöstem übermangansauren Kali versetzt und erwärmt giebt sie den Geruch nach Aldehyd aus. Mit Wasser verdünnt darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber und oxalsaures Ammon getrübt werden; beim Erwärmen stosse sie weder einen Essigsäure-, noch einen Buttersäuregeruch aus.

Geschichtliches. Die Milchsäure wurde in alter Zeit für Essigsäure gehalten, bis sie der grosse SCHEELE als eine besondere Säure in sauer gewordener Milch erkannte. BERZELIUS wies sie (1807) auch in thierischen Substanzen nach.

Vorkommen der Milchsäure und Anwendung in der Oeconomie und Technik. Die Milchsäure findet sich im Verdauungssafte, in dem Safte des Fleisches und anderen thierischen Flüssigkeiten, im Gelbei und in allen Flüssigkeiten und Substanzen, welche bei einem Gehalt an Zucker und Proteïnstoffen sauer geworden sind, wie in den sauren Gurken, im Sauerkraut; sie ist auch in allen Flüssigkeiten mehr oder weniger vertreten, welche einer Gährung ausgesetzt waren. Sie wird in solchen Flüssigkeiten in der Oekonomie und Technik viel angewendet und benutzt. In der Gerberei ist sie (als sogenannte Nancysäure) ein Bestandtheil der Lohbrühe, der Färber hat sie im Kleienbad, in der Stärkefabrikation dient sie im sauren Stärkewasser zur Lösung und Beseitigung der Proteïnsubstanzen. Im Spülicht, dem Destillationsrückstande aus der Weingeistfabrikation, ist sie die Substanz, welche sich so vortrefflich zum Blankscheuern metallener Küchengeräthe eignet.

Arten der Milchsäure.

Man unterscheidet eine gewöhnliche Milchsäure, welche auch die officinelle ist, und da sie durch Gährung entsteht, Gährungsmilchsäure genannt wird, und eine Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure. Beide Säuren sind isomer und in mancher Beziehung sich sehr ähnlich, sie unterscheiden sich aber dadurch, dass die gewöhnliche Milchsäure mit Kalibichromat und Schwefelsäure behandelt Ameisensäure und Essigsäure ausgiebt, die Paramilchsäure aber unter denselben Verhältnissen Malonsäure liefert. Das Zinksalz der Gährungsmilchsäure ist in 58 Th., das Zinkparalactat in 6 Th. kaltem Wasser löslich. Ersteres ist in Weingeist nicht, letzteres darin leicht löslich. Die Paramilchsäure wurde von LIEBIG zuerst erkannt und dann mit Sicherheit im Muskelsafte, in der Galle und nach Phosphorvergiftungen im Harn nachgewiesen. Durch Erhitzen bis zu 140° geht die Paramilchsäure in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure über.

Darstellung der officinellen Milchsäure.

Bei der Darstellung der Milchsäure ist ein hauptsächliches Augenmerk des Arbeiters, dass in der Flüssigkeit, welche der Milchsäuregährung unterworfen ist, die sich bildende Milchsäure sofort in dem Maasse abgestumpft wird, als sie sich bildet. Im anderen Falle geht die milchsaure Flüssigkeit in das Stadium der Buttersäuregährung über. Bei der erwähnten Fürsorge gewinnt man nach den folgenden Vorschriften eine gute und reine Milchsäure.

Man lässt anderthalb Liter Milch sauer werden und gerinnen, bringt sie auf ein locker gewebtes leinenes Colirtuch, mischt dann die im Colatorium zurückgebliebene Käsemasse mit 3 Liter destillirtem Wasser und giebt dieses Gemisch wiederum auf das Colirtuch. In den vereinigten trüben Colaturen werden nun unter gelinder Erwärmung 200 Gm. gepulverter Milchzucker gelöst, und nach Zusatz von 100 Gm. Natronbicarbonat in grösseren Stücken das Gemisch in einem unbedeckten Topfe oder Glashafen an einen Ort gestellt, dessen Temperatur sich dauernd zwischen 25—35° bewegt. Nach einem Tage rührt man um und prüft mit Lackmuspapier, ob etwa Säure vorwaltet. Die letztere Prüfung muss alle Morgen und Nachmittage geschehen. Sobald die Flüssigkeit nach dem Umrühren sauer reagirt, setzt man jedesmal 50 Gm. Natronbicarbonat in Stücken hinzu. Die Gährung dauert ungefähr eine Woche. Wenn nach einem Natronbicarbonatzusatz nach Verlauf von 24 Stunden ein Sauerwerden nicht eingetreten ist, kann die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure als vollendet angesehen werden. Die ganze Gährflüssigkeit wird nun mit circa 30 Gm. oder soviel Salzsäure versetzt, dass eine starksaure Reaction hervortritt, dann in einem blanken kupfernen Kessel bis zum Aufkochen erhitzt, sofort noch kochend heiss colirt und das Colirtuch mit nur wenig kochend heissem Wasser nachgewaschen. Die Colatur dampft man im Wasserbade zu Dicke eines dünnen Syrups ein und durchschüttelt sie erkaltet in einer Flasche mit einem sechsfachen Volum Weingeist von 90 Proc. Nach dem Absetzen hebt man mittelst eines Hebers die weingeistige Schicht ab und durchschüttelt den Rückstand wiederum mit einem ebenso grossen Volum aber verdünntem Weingeist von circa 75 Proc. und lässt absetzen. Die vereinigten weingeistigen Lösungen werden filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und davon 20 Gm. abgedampft und im Wasserbade eingetrocknet. Der gut ausgetrocknete Rückstand ist Natronlactat, welches man noch warm wägt, um aus seinem Gewichte die Menge Natronlactat in der ganzen Lösung zu berechnen. Bei Vorhandensein von je 100 Natronlactat löst man 38 reines Zinkweiss in circa 135 einer 25proc. reinen Salzsäure, filtrirt durch Glaspulver und dampft diese Chlorzinklösung auf ein halbes Volum ein, um sie dann jener weingeistigen Natronlactatlösung zuzusetzen. Lässt man nun die Mischung einige Tage stehen, so sondert sich das entstandene Zinklactat vollständig ab.

Man sammelt dasselbe in einem Colirtuche, lässt es abtropfen, wäscht es mit etwas Weingeist aus, giebt es nochmals in ein Gefäss, mischt es darin mit ungefähr dem vierfachen Volum verdünntem Weingeist (von 0,89 spec. Gew.) und bringt es nach 12stündigem Stehen und öfterem Umschütteln auf ein reines Colatorium, lässt abtropfen, wäscht mit etwas verdünntem Weingeist nach und presst es endlich aus. Das auf diese Weise bis auf geringe Mengen von Chlornatrium, Chlorzink und Mannit befreite Zinklactat wird nun durch Krystallisation gereinigt, indem man es in circa der 8fachen Menge kochendheissem destill. Wasser löst, heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Mutterlauge dampft man auf den dritten Theil des Volums ab und lässt krystallisiren. Die letzte Mutterlauge giesst man weg. Nachdem man das krystallisirte Zinklactat mit verdünntem Weingeist abgewaschen und man es auch von Mannit frei befunden hat, löst man es in der 40—50fachen Menge heissem destillirten Wasser und leitet bis zur Uebersättigung durch die warme Lösung Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun in einem Porcellangefäss im Wasserbade soweit ein, als daraus noch Wasserdämpfe aufsteigen. Der syrupdicke Rückstand ist Milchsäure und gewöhnlich farblos, auch frei von Chlorzink und Chlornatrium, wenn das Auswaschen des Zinklactats mit der vorgeschriebenen Sorgfalt geschah. Wäre die Säure mehr als gelblich gefärbt, so löst man sie in ihrer 2fachen Menge kaltem Weingeist und digerirt sie mit gereinigter kalkfreier Knochenkohle etc. Diese Vorschrift weicht nur wenig von derjenigen, welche DUFLOS gegeben hat, ab. Sie ist etwas umständlich, aber sie bietet den Vortheil, eine reine Milchsäure zu gewinnen.

Kürzer ist das Verfahren, alsbald in Stelle des Natronbicarbonats ein reines Zinkweiss zu verwenden, und zwar setzt man für je 100 oder 50 Natronbicarbonat 74 oder 37 Zinkweiss zur Gährflüssigkeit. Am Schluss der Gährung giesst man die Flüssigkeit ab, löst das an der Wandung des Gefässes angesetzte Zinklactat in einer möglichst geringen Menge destillirtem Wasser, giebt diese Lösung zu der vorhin abgegossenen, macht mit Salzsäure sauer, kocht auf und kolirt heiss. Aus der Kolatur sondert sich das Zinklactat in Krystallen ab. Die Mutterlauge wird auf den dritten Theil ihres Volums eingeengt und nochmals zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das gesammelte Zinklactat wird nun mit verdünntem Weingeist übergossen, bis auf 50—60° erwärmt und dann in einem Colatorium gesammelt. Dieses mit Weingeist gewaschene Zinklactat wird nun in circa der 8fachen Menge kochendheissem destillirtem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Nur auf diese Weise behandelt giebt es eine reine Milchsäure aus.

Nach dem von BENSCH zuerst angegebenen, von LAUTEMANN modificirten Verfahren lässt sich nur mit vieler Mühe eine Milchsäure erzielen, indem Schleimstoffe, Mannit etc. störend eintreten, und deren Abscheidung kaum vollständig zu erreichen ist. Nach BENSCH werden 3000 Gm. Rohrzucker nebst 15 Gm. Weinsäure in 13 Liter kochendem Wasser gelöst einige Tage stehen gelassen, dann mit 100 Gm. altem Käse, welcher mit 1 Liter saurer Milch zerrieben ist, und 1500 Schlämmkreide vermischt und das Gemisch unter bisweiligem Umrühren an einem Ort von 30—40° bei Seite gestellt. In 8—10 Tagen ist die Milchsäuregährung beendigt, und das Ganze bildet einen Brei, aus Kalklactat bestehend. Diesen Brei verdünnt man nun mit 10 Liter kochendem Wasser, versetzt mit Kalkmilch aus 15 Gm. Aetzkalk, kolirt noch heiss, dunstet die Colatur bis fast zur Syrupsdicke ein und stellt einige Tage bei Seite. Das körnigkrystallinisch abgeschiedene Kalklactat (ungefähr 3500 Gm.) muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es wird etwas abgetrocknet und gewogen. Dann löst man es in der dreifachen Menge kochendem Wasser und versetzt es mit soviel conc. Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, dass

auf je 100 Kalklactat 33 conc. Schwefelsäure kommen. Nach dem Absetzen des Kalksulfats wird kolirt und ausgepresst, das Kalksulfat nochmals mit Wasser angerührt und ausgepresst. Die vereinigten Colaturen lässt man einige Tage absetzen, filtrirt sie und versetzt sie bis fast zum Kochen erhitzt mit Zinkweiss bis zur Abstumpfung der Milchsäure. Nach Verwendung von je 100 conc. Schwefelsäure gebraucht man hierzu circa 120 Zinkcarbonat. Man filtrirt die Zinklactatlösung kochend heiss und lässt krystallisiren. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Zinklactat wird die Milchsäure, wie oben angegeben ist, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

LAUTEMANN änderte diese Vorschrift dahin ab, dass er statt der Kreide 1200 Gm. Zinkweiss zusetzen und die Wassermenge um ein Drittel vermehren lässt.

Es ist wesentlich, die Temperatur constant zwischen 25 und 35° zu halten, weil bei mehr als 36° die Buttersäuregährung, bei weniger als 25° die Bildung von Propionsäure, Essigsäure, Weingeist auftritt. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die Erzielung eines möglichst reinen Zinklactats und die Befreiung desselben vom Mannit. Setzen sich aus der Milchsäure Mannitkrystalle ab, so muss sie mit wenig Wasser verdünnt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt werden. Der Aether löst nur die Säure, man gebraucht aber ziemlich viel Aether zu dieser Operation. Da ein alter Käse Buttersäure enthält, so liegt hier auch eine Verunreinigung mit dieser Säure vor.

Milchsäuregährung.

Die Milchsäuregährung scheint unter einigermaassen ähnlichen Verhältnissen stattzufinden wie die weingeistige Gährung, d. h. die Milchsäure ist das Product eines physiologischen Processes, die mikroskopischen Fermentorganismen assimiliren den Traubenzucker unter Beihilfe von Proteïnsubstanzen und spalten denselben innerhalb ihres Organismus und bei Einwirkung einer Temperatur von 25—35° in Milchsäure.

Dr. C. O. HARZ hat in dieser Beziehung eingehende Untersuchungen angestellt. Beim Sauerwerden der Milch bilden sich in dieser mikroskopische Organismen, welche den Micrococcus-, Bacterium- und Vibrioformen angehören, deren Keime aus der atmosphärischen Luft in die Milch gelangen. Die Keime des Milchsäurefermentes beginnen unter Assimilation von Käsestoff und Milchzucker oder Traubenzucker ihre Fermentthätigkeit und setzen den Milckzucker in Milchsäure um, welche sie als solche absondern. HARZ giebt über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen*) an:

Lässt man süsse Molken an der Luft stehen, so beobachtet man schon nach kurzer Zeit, oft nach wenigen Stunden, wenn man einen Tropfen oben abnimmt und unter dem Mikroskop examinirt, zahlreiche Micrococcus-, Bacterium- und Vibrionen-Formen, nebst Pilzgonidien. Bei günstiger Temperatur vermehren sich diese mikroskopischen Individuen ungemein schnell, assimiliren den vorhandenen Milchzucker und scheiden aus sich Milchsäure ab. Damit diese Milchsäurefabrikation seitens der Hefe ungestört und möglichst rasch geschehe, ist es nöthig, die freiwerdende Säure im dem Maasse als sie abgeschieden wird, zu sättigen, was durch verschiedene Basen, z. B. Zinkoxyd, Natroncarbonat, geschehen kann. Bald sieht man einzelne der Micrococcus- und Bacteriumzellen, besonders die an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen, mit dem Sauerstoff der Luft mehr in Berührung kommenden, bedeutend schneller als die übrigen heranwachsen, indem hierbei die Bacterium- und ähnlichen Formen in ihre einzelnen Glieder zerfallen, welche bald die Grösse der Bierhefe überschritten haben, erst kugelige,

*) Untersuchungen über Alkohol- und Milchsäuregährung, nebst einer Bereitungsweise milchsaurer Salze.

nachher walzenförmige Gestalt annehmen und nun als ein seiner Massenanhäufung wegen leicht bemerkbarer dicker Rahm die Flüssigkeit bedecken. Einige Zeit hindurch behalten sie ihre Walzenform, doch bald wachsen sie alle oder die meisten zu langen, gegliederten, myceliumartigen, cylindrischen Fäden aus, welche als wirkliche Milchoberhefe zu betrachten, von HALLIER mit dem Namen Gliederhefe, *Arthrococcus*, belegt worden sind. Von dieser myceliumartigen Hefeform sieht man alsbald kurze Hyphen sich erheben, welche auf ihrer Spitze eine einfache Kette walzenförmiger, durchweg gleichgestalteter Zellen tragen. FRESENIUS hat diese an manche Schimmelpilze erinnernde Form der Gliederhefe mit dem Namen *Oidium lactis* bezeichnet, und BONORDEN hat sie als *Chalara Mycoderma* abgebildet. Die Gliederhefe ist die zweite, die Milchsäuregährung begleitende und wahrscheinlich mit bedingende Fermentform, welche jedoch nicht alle milchsauren Gährungen begleitet. Sie erinnert durch die Form der aufsteigenden Zellenketten an viele Hyphomycetenformen, insbesondere an *Oidium, Torula, Chalara* u. a. m.

Bei geeigneter Cultur mit Milchzuckerlösung, weinsteinsaurem Ammoniak und Spuren von Aschenbestandtheilen kann man den Uebergang der kleinsten Micrococcus- und Bacterium- etc. Formen (des PASTEUR'schen Milchsäurefermentes) bis zur entwickelten Gliederhefe und der Chalaraform derselben verfolgen, wie es auch von H. KARSTEN*) ausführlich beschrieben worden ist. Bei der Kultur dieser Gliederhefe gelang es KARSTEN unzweifelhaft nachzuweisen, dass ihre Membran unter gewissen Bedingungen in Milchsäure übergehe und durch Reactionen mit Eisensalzen und Schwefelammonium den Sitz der Säure zu erkennen, dass also die Säurebildung hier entsprechend zahlreichen andern, von ihm seit 1847**) bekannt gemachten, analogen Veränderungen der Zellenmembran vor sich gehe, es wurde von ihm auf diese Weise zum ersten Male bestimmt nachgewiesen, dass die Gliederhefe unter Umständen wirklich Milchsäure bilden kann. In gleicher Weise und ohne Zweifel noch viel energischer wirken die im Innern der Gährflüssigkeit zu Millionen enthaltenen kleinen und kleinsten Fermente, indem sie für gewöhnliche Fälle ausschliesslich die Fabrikation der Milchsäure besorgen. Alle die mit kohlensaurem Kalke, sowie mit metallischem Eisen angestellten milchsauren Gährungen zeigen nämlich nur die kleinsten (PASTEUR'schen Milchsäureferment-) Formen, es sei denn bei Gegenwart von Natronsalzen, etwa Kochsalz, wo man hin und wieder ausser den Kalk-Milchsäureorganisationen einzelne Gliederhefebildungen antrifft; sättigt man mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurer Magnesia, mit Zinkoxyd, namentlich aber mit kohlensauren Natronsalzen ab, so ist die Bildung der Gliederhefe auf der Gährflüssigkeit eine ziemlich bedeutende und bildet sie im letzteren Falle eine oft mächtige Decke auf derselben. Um sich in grosser Menge entwickeln zu können, bedarf die Gliederhefe eines ungehinderten Luftzutrittes. Bringt man die Gährflüssigkeit in eine Flasche mit enger Oeffnung oder verschliesst man diese gar mittelst eines durchbohrten Korkes, in dessen Oeffnung eine zweimal gebogene Glasröhre unter Wasser ausmündend eingesetzt ist, und hält man auf diese Weise die atmosphärische Luft ab, so erscheint die Gliederhefe nicht, sie braucht also wahrscheinlich den ungehinderten Zutritt von Sauerstoff zu ihrer Entwicklung.

Auch aus Bierhefe hat HARZ in zahlreichen Fällen die beiden Milchsäurefermente auf dem Mikroskoptische sich entwickeln gesehen und diess auch im Grossen praktisch erprobt. Die Bierhefe in Milchzuckerlösungen gebracht entwickelt sich nur in ihrem jüngsten Zustande als beginnende Knospe direkt zur

---

*) Vormals Prof. d. Botanik in Wien.

**) H. Karsten, gesamm. Beiträge p. 107 und Vegetationsorgane d. Palm.

Gliederhefe aus; in der Regel stirbt ihre Membran in der Milchzuckerlösung ab, die Inhaltszellchen gelangen in Freiheit und wachsen nun als sogenannte Micrococcus- oder Bacteriumformen weiter.

Wie die Bierhefe als Milchsäure erzeugendes Ferment wirken kann, lässt sich auch die Milchhefe als Weingeisterzeuger benützen, wofern sie in geeignete Medien, als Rohr- oder Traubenzuckerlösungen, mit den erforderlichen Nährstoffen gebracht wird.

Aber auch mit der Gliederhefe, welche HARZ in grosser Menge bei Bereitung des Natronlactats sammelte, liess sich zu wiederholten Malen eine weingeistige Gährung einleiten.

Nach einer bereits eingeleiteten Milchsäuregährung erleidet der Rohr- und Traubenzucker dieselbe Umwandlung in Milchsäure, wie der Milchzucker, vorausgesetzt, dass Basen: Natroncarbonat, Kreide u. dgl. vorhanden sind; die Umstände, welche hier denselben Zucker, welcher sonst in Weingeist etc. zerfällt, in Milchsäure, zuweilen selbst in Schleimsäure umändern, sind noch nicht vollständig aufgeklärt.

Die Gegenwart oder Abwesenheit von Basen spielt hier eine bedeutende Rolle, da eine mit Natroncarbonat übersättigte Kandiszuckerlösung durch Bierhefe nicht als Weingeist und Kohlensäure etc., sondern als Milchsäure und Essigsäure abgeschieden wird,

Ueber die Darstellung der Milchsäure, wie die Anweisung in der ersten Vorschrift oben S. 84 gegeben ist, bemerkt HARZ ungefähr folgendes:

Bald sieht man in den offen an der Luft stehenden Molken erst wenige, später zahlreiche Micrococcuszellen und Bacterien, welche nach 2—3 Tagen schon in jedem Tropfen derselben nach Tausenden gezählt werden können, enthalten. Unter lebhaftester Bewegung, bedingt durch ihre fortwährende Assimilation des Zuckers und der Albuminate und durch Vergrösserung einzelner ihrer Gliedzellen, gewöhnlich der Endzellen, beginnen sie den Umwandlungsprocess des Zuckers in Milchsäure und andere Stoffe. Nach kurzer Zeit findet man in Folge dessen die anfangs nur schwach saure Flüssigkeit stark sauer geworden, worauf man die erste Quantität Natronbicarbonat zusetzt. Unter Freiwerden von Kohlensäure entsteht Natronlactat.

Die baldige Neutralisation der gebildeten Säure ist erfahrungsgemäss von grosser Wichtigkeit, da bei Unterlassung derselben die Bildung von Milchsäure aufhört, und die gebildete in Essigsäure übergeht, der Zucker endlich theilweise in Weingeist und Kohlensäure etc. umgesetzt wird.

Die beim Neutralisiren sich entwickelnde Kohlensäure bringt zahlreiche Bacterien an die Oberfläche und in Folge der Berührung derselben mit der atmosphärischen Luft beginnen diese alsbald bedeutender als die übrigen sich zu vergrössern. Bei etwa 18° C. bemerkt man schon nach vier bis fünf Tagen kleine Räschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, sie bestehen ausschliesslich aus Bacterien, welche ausserordentlich rasch heranwachsen und wahrscheinlich in Folge einer Verminderung der specifischen Schwere sich auf der Höhe der Flüssigkeit erhalten können, so dass sie auch nach momentanem Umrühren der letzteren sich bald wieder oben anzusammeln vermögen. — Sie verlieren ihre Molekularbewegung, bleiben ruhig auf der Oberfläche der Flüssigkeit liegen und wachsen aus, indem sie erst kugelig, nachher oval und schliesslich walzenförmig werden. Währenddem früher die aus mehreren an einander gereihten Zellen bestehenden Bacterien kaum 0,0006 Mm. Durchmesser zeigten, so findet man nach etwa 14 Tagen die einzelne ausgewachsene Zelle von 0,007 Mm. Durchmesser und 2—3 Mal so viel Länge. Hierbei bleibt es aber nicht stehen — diese Zellen wachsen durch Bildung von Tochterzellen, welche im Zusammen-

hange bleiben, zu langen gegliederten mycelähnlichen Zellfäden von oft bedeutender Länge heran und bilden in dieser Entwicklung die als *Arthrococcus* bezeichnete Gliederhefe — charakteristisch für die bei Abwesenheit von Kreide und bei freiem Luftzutritte vor sich gehende Milchsäurebildung. Bald erheben sich aus dieser mycelartigen auf der Gährflüssigkeit schwimmenden Hefe senkrecht kurze Hyphen, welche auf ihrer Spitze eine einfache Kette walzenförmiger Gonidien, das sogenannte *Oidium lactis* tragen.

Je regelmässiger man die entstandene Säure absättigt, um so rascher verläuft die Gährung. Gut ist es, wenn man das Alkali nicht in zu grossen Quantitäten beim jedesmaligen Absättigen zusetzt, da dann eine Verzögerung des Gährprocesses eintritt, obgleich es schon ganz bedeutender Mengen von Natron bedarf, um die Gährung wesentlich zu verlangsamen. Je fleissiger man mit kleinen Mengen von Basen absättigt, um so rascher erfolgt die Gährung. Bei schwach alkalischer Reaction kann die eben gebildete Säure sich sofort binden, was von grossem Werthe ist, da die Neubildung der Milchsäure, falls sie ungebunden bleibt, erfahrungsgemäss stillsteht. In dieser Hinsicht leistet das Natronbicarbonat sehr schöne Dienste. Uebergrosser Ueberschuss von Alkali verzögert einigermaassen die Gährung, indem die Hefezellen in ihrem Wachsthum und ihrer Vermehrung wesentlich gehemmt werden.

Wenn die Gährung zum Abschluss gekommen ist, was man daran erkennt, dass kleine Mengen zugesetzten Natroncarbonats nicht mehr gesättigt werden, so säuert man mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt bis zum Sieden, wodurch die noch vorhandenen Albuminate, auch die Mehrzahl der Hefezellen in zusammenhängenden Massen abgeschieden werden.

Es handelt sich noch um die Herbeischaffung des Ferments. Obgleich die Luft zahlreiche Hefekeime enthält, welche die Mischung in Gährung versetzen, so zieht man es doch vor, um die Gährung zu beschleunigen, Fermente zuzusetzen. Da die Hefenarten aller Gährungen identisch sind und die Bierhefe sehr gut Milchsäure bereiten kann, so wählt man die Bierhefe als das am leichtesten zu beschaffende Ferment (man wendet zwar alten Käse zu diesem Zwecke an, doch ist die Bierhefe ihrer Geruchlosigkeit wegen sicher dem übelriechenden, Buttersäure enthaltenden Käse vorzuziehen). Bei 17—20° C. digerirt muss die Gährung lebhaft eintreten. Entsprechend den Resultaten aus mehrfachen Experimenten giebt Harz nun folgende Vorschrift zur billigen Bereitung der Lactate.

Milchzucker	3,00	Th.
Gemeines Wasser	36,00	„
Kleberreiches Mehl	0,50—075	„
Bierhefe circa	0,5	„
Kryst. Natroncarbonat	6,00	„
oder Natronbicarbonat	3,00	„

Bei längere Zeit fortgesetzter Gährung empfiehlt Harz in Stelle des Milchzuckers Rohr- oder Traubenzucker zu setzen. Als kleberreiches Mehl bediente er sich der Farina Hordei praeparata, welche, obgleich der Kleie grossentheils beraubt, ausser dem Kleber noch phosphorsaure Salze enthält, überdies durch ihren Dextringehalt die Ausbeute ziemlich erhöht.

Wichtig für die Praxis, wenn man mit grossen Mengen arbeitet, ist es, den Milchzucker durch Rohrzucker oder Traubenzucker zu ersetzen. Wie schon längst bekannt, wird auch der Michzucker bei der Milchsäuregährung in Traubenzucker umgeändert, bevor er die Spaltung in Milchsäure erleidet, — gleichwie der Rohrzucker bei der geistigen Gährung durch die Bernsteinsäure erst in Traubenzucker verwandelt wird, ehe er von der Hefe aufgenommen und in Alkohol und Kohlensäure etc. umgeändert wird.

Jedenfalls, wenn man mit Rohrzucker experimentirt, ist es gerathen, nur Substanzen zum Absättigen zu gebrauchen, welche in der Flüssigkeit keine alkalische Reaction hervorrufen können, also Eisenfeile, Zinkoxyd, kohlensauren Kalk u. s. w. — nicht aber Alkalimonocarbonate, denn mit diesen scheint der Rohrzucker zuweilen nicht mehr milchsaure, sondern geistige Gährung zu bewirken. HARZ hat aus Rohrzucker bei alkalischer Reaction in mehreren Fällen mittelst Bierhefe theils Essigsäure, theils Milchsäure, theils Weingeist erhalten.

Eigenschaften der Milchsäure.

Die reine Milchsäure bildet eine klare farblose und geruchlose, syrupdicke, sehr saure, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, mit concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung mischbare Flüssigkeit von 1,248 spec. Gew. bei 15° C. Die Pharmakopöe ist nachsichtig und lässt auch ein gelbliches Präparat zu, fordert aber ein spec. Gewicht von 1,24, also ein fast wasserfreies Säurehydrat ($HO, C^6H^5O^5$). Beim Erhitzen auf dem Platinblech entzündet sie sich, brennt mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung eines geringen kohligen Anfluges, der endlich vollständig verglimmt und verschwindet.

Prüfung der Milchsäure.

Die Prüfung der officinellen Milchsäure erstreckt sich zunächst auf das spec. Gew., welches 1,24 beträgt (ein Tropfen einer mit Indigocarmin blau gefärbten 50proc. Zuckerlösung sinkt auf die Milchsäure langsam niederfliessend nicht unter). Eine Wägung wird von der Pharmakopöe direct nicht verlangt (vergl. die Tabelle der spec. Gewichte im Anhange), weil eine geringe Differenz, welche über und unter 1,24 liegt, unvermeidlich ist, sie auch in der That für den Werth des Präparats gegenstandslos bleibt, wenn sie nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 1 Proc. Wasser bedingt wird. Die officinelle Säure von 1,24 spec. Gewicht enthält circa 3 Proc. freies Wasser.

Die Pharmakopöe fordert eine Indifferenz der Säure gegen Schwefelwasserstoff, da diese aus der Bereitung leicht mit Zink, Blei, Kupfer verunreinigt sein kann. Es darf also Schwefelwasserstoff weder eine weisse (Zink), noch eine schwarzbraune Trübung oder Färbung (Blei, Kupfer) in der mit Wasser verdünnten Säure hervorbringen. Mit Chlorbaryum soll auf eine Verunreinigung mit Schwefelsäure (Kalksulfat), mit Silbernitrat auf Salzsäure (Chlornatrium, Chlorzink), mit Ammonoxalat auf Kalkerde (Kalksulfat, Chlorcalcium) geprüft werden.

Bei einer eingehenderen Prüfung ist noch auf die Verbrennung ohne Rückstand, dann in der klaren Auflöslichkeit in einem Gemisch aus gleichen Volumen Aether und absolutem Weingeist (Mannit, Zuckersubstanz, Gummi) Gewicht zu legen, so wie auch auf ein Klarbleiben bei Vermischung mit einem Ueberschuss Kalkwasser, so dass die Mischung eine geringe alkalische Reaction aufweist. Bei einer Verfälschung mit conc. Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure wird alsbald, bei einer Verfälschung mit einer concentrirten Citronensäurelösung erst nach dem Aufkochen eine Trübung eintreten. Auf Verunreinigung mit Zuckersubstanz prüft man speciell mit alkalischer Kupferlösung (siehe unter dem Reagentienapparat), nachdem man die Milchsäure mit Aetzkalilauge übersättigt hat. Eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul beim Erhitzen lässt die Gegenwart von Zucker erkennen, es ist jedoch die im Handel vorkommende Milchsäure selten völlig frei von Zuckerspuren, so dass eine geringe Reduction der alkalischen Kupferlösung öfters stattfinden wird. Eine Verfälschung oder Verwechselung mit Glycerin zu erforschen, versetzt man die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Säure im Ueberschuss mit gebrannter Magnesia oder Zinkoxyd, so dass die saure Reaction vollständig vernichtet ist, und extrahirt mit Weingeist, welcher abfiltrirt und abgedampft durch

Hinterlassung eines syrupartigen süssen Rückstandes Glycerin erkennen lässt. Buttersäure in grösserer Menge erkennt man durch den essigartigen, an alte Butter erinnernden Geruch, bei Spuren jedoch ergiebt sie sich aus einer Trübung beim oben erwähnten Mischen der Milchsäure mit Kalkwasser, wenn diese Trübung durch Weingeistzusatz wieder verschwindet.

Chemische Constitution der Milchsäure.

Die Milchsäure ($C^6H^6O^6$ oder $HO, C^6H^5O^5$ oder $C_3H_6O_3$) hat, entstanden aus zweiatomigen Alkoholen, ihren Platz in der Gruppe zweiatomiger einbasischer Säuren, welche man auch die Gruppe der Glykolsäuren oder Milchsäuren nennt, weil die Glykolsäure in derselben das niederste ($C^4H^4O^6$ oder $C_2H_4O_3$), die Milchsäure aber das bekannteste Glied ist. Die Glieder der Glykolsäuregruppe entsprechen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_3$, sind also auch Glieder der Fettsäurereihe. Die Glykolsäuren nannte KOLBE auch Oxysäuren, weil sie durch Oxydation der zweiatomigen Alkohole erzeugt werden. Durch Reduction können die Oxysäuren in die Fettsäuren mit gleichviel Kohlenstoffatomen verwandelt werden, und es giebt z. B. Glykolsäure durch Reduction Essigsäure ($C_2H_4O_2$), die Milchsäure Propionsäure ($C_3H_6O_2$).

Glykolsäuren sind die

Glykolsäure,	$C_2H_4O_3$,	entsprechend dem Glykol,	$C_2H_6O_2$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$,	entsprech. dem Propylglykol,	$C_3H_8O_2$
Oxybuttersäure,	$C_4H_8O_3$,	entsprech. d. Butylglykol,	$C_4H_{10}O_2$
Aethomethoxalsäure,	$C_5H_{10}O_3$,	vielleicht entsprech. d. Amylglykol,	$C_5H_{12}O_2$
Leucinsäure,	$C_6H_{12}O_3$,	entsprechend d. Hexylglykol,	$C_6H_{14}O_2$

Es enthalten diese Säuren also *n* Moleküle des zweiatomigen Alkohols *minus* 1 Molekül Wasser.

Der Name Glykolsäure $\left(C_2H_4O_3 = C_2H_2O''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\right)$ ist dem Namen Glykol $\left(C_2H_6O_2 = C_2H_4''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\right)$ und dieser Name wahrscheinlich dem Namen Glykokoll (Amidoessigsäure, Glykolamidsäure, Acetaminsäure, Leimzucker) entnommen.

Das Glykokoll ist ein Spaltungsproduct der Hippursäure und wurde von BRACONNOT als ein Entmischungsproduct des Leims unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zuerst erkannt. Wegen seines süssen Geschmackes erhielt es den Namen Glykokoll (γλυκύς, süss, und κόλλα, Leim). Nimmt die Hippursäure ein Molekül Wasser auf, so spaltet sie sich in Glykolamidsäure oder Glykokoll und Benzoësäure.

$$\underset{\text{Hippursäure}}{\left.\begin{array}{r}\left(\begin{array}{l}C_2H_2O''\\ \quad\;\; H\end{array}\right\}O\Big)'\\ C_7H_5O\\ H\end{array}\right\}N} \text{ plus } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O} \text{ zerf. in } \underset{\text{Glykolamidsäure}}{\left.\begin{array}{r}\left(\begin{array}{l}C_2H_2O''\\ \quad\;\; H\end{array}\right\}O\Big)'\\ H\\ H\end{array}\right\}N} \text{ und } \underset{\text{Benzoësäure}}{\left.\begin{array}{l}C_7H_5O\\ \quad\;\; H\end{array}\right\}O}$$

Wirkt auf die Glykolamidsäure Salpetrigsäure ein, so entstehen daraus die entsprechende Glykolsäure, Wasser und freier Stickstoff.

$$\underset{\text{Glykolamidsäure}}{\left.\begin{array}{r}\left(\begin{array}{l}C_2H_2O''\\ \quad\;\; H\end{array}\right\}O\Big)'\\ H\\ H\end{array}\right\}N} \text{ und } \underset{\text{Salpetrigsäure}}{\left.\begin{array}{l}NO\\H\end{array}\right\}O} \text{ geb. } \underset{\text{Glykolsäure}}{\left.\begin{array}{l}C_2H_2O''\\ \quad\;\; H_2\end{array}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Stickstoff}}{\left.\begin{array}{l}N\\N\end{array}\right\}}$$

Dem Glykokoll homolog ist das Alanin oder die Lactamidsäure, welche aus dem Essigsäurealdehyd unter Einwirkung von Cyanwasserstoff und Wasser hervorgeht.

Essigsäurealdehyd Cyanwasserstoff Wasser Lactamidsäure

$$C_2H_4O \text{ und } \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geben } \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aus der Einwirkung von Salpetrigsäure auf Lactamidsäure (Alanin) geht die Milchsäure hervor:

Lactamidsäure Salpetrigsäure Milchsäure Wasser Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \text{ und } \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geb. } \left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H\ H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ und } \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

Durch Oxydation des Propylglykols oder Propylenalkohols $\left(C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_6''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_3H_6''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)$ entsteht ebenfalls Milchsäure,

Propylglykol Sauerstoff Wasser Milchsäure

$$C_3H_6''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ und } \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} \text{ geben } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ und } C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Beim Erhitzen der Milchsäure bis zu 140° destillirt erst eine verdünnte Milchsäure über, der Rückstand in der Retorte aber erstarrt beim Erkalten krystallinisch und stellt das Lactid oder Milchsäureanhydrid dar:

Milchsäure Wasser Lactid

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ minus } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ ergiebt } C_3H_4O''\}O$$

Bei stärkerer Hitze zerfällt die Milchsäure in folgende Körper:

Milchsäure Citraconsäure Aldehyd Kohlensäure-anhydrid Wasser

$$4\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) \text{ zerf. in } C_5H_6O_4 \text{ u. } 3\,C_2H_4O \text{ u. } CO_2 \text{ u. } 3\,H_2O$$

Bei einer kurze Zeit einwirkenden Hitze giebt die Milchsäure Dimilchsäure aus:

Milchsäure Dimilchsäure Wasser

$$2\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) \text{ zerf. in } \begin{matrix}C_3H_4O''\\C_3H_4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Die Milchsäure ist, wie auch die anderen Glykolsäuren, obgleich zweiatomig, dennoch nur eine einbasische Säure, indem sie nur 1 Atom des typischen Wasserstoffs gegen Metall austauscht. Das Zinklactat entsteht z. B.

Milchsäure Zinklactat

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ od. } \left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H\ H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und Zn geb. } C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OZn'\end{matrix}\right., \text{ od. } \left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H\ Zn\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Milchsäure ist, wie die anderen Glieder der Glykolsäuregruppe, aus einem zweiatomigen Alkohol durch Substitution von H_2 durch O entstanden ebenfalls zweiatomig und bei einem Gehalt von 3 Atomen O einbasisch.

Vorgang bei der Milchsäuregährung.

Milchzucker oder Rohrzucker ($C^{12}H^{11}O^{11} + HO$) erleiden durch Gegenwart einer Säure eine Umwandlung in Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$), welcher durch den Milchsäuregährprocess in Milchsäure zerfällt.

Traubenzucker Milchsäure Milchsäurehydrat

$$C^{12}H^{12}O^{12} \text{ zerfällt in } 2\,(C^6H^6O^6) \text{ oder } 2\,(C^6H^5O^5 + HO)$$

Bei nicht genügender Abstumpfung der gebildeten Milchsäure und Eintritt der Buttersäuregährung zerfällt die Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff, und der Traubenzucker bildet unter Aufnahme von Wasserstoff in statu nascendi Mannit.

Milchsäure		Buttersäure		Kohlensäure		Wasserstoff
$2\ C^6 H^6 O^6$	zerfällt in	$C^8 H^8 O^4$	und	$4\ CO^2$	und	$4\ H$

Traubenzucker		Wasserstoff		Mannit
$2\ C^{12} H^{12} O^{12}$	plus	$2\ H$	ergeben	$C^{12} H^{14} O^{12}$

Nach neueren Untersuchungen geht der Milchzucker (Lactose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) bei Einwirkung von Säuren in die sehr gährungsfähige Galactose ($C_6H_{12}O_6$) über. Der Rohrzucker (Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) wird unter gleichen Umständen in Glykose und Levulose umgewandelt.

Intervertzucker

Saccharose — Wasser — Glykose — Levulose

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_6^{VI} \\ C_6 H_6^{VI} \end{matrix}\right\{ \begin{matrix} (OH)^5 \\ O'' \\ (OH)^5 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ geben } \left.\begin{matrix} C_6 H_6^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + \left.\begin{matrix} C_6 H_6^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$$

Diese Zuckerarten zerfallen durch den Gähract wahrscheinlich in Milchsäure.

Milchsäure

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 \text{ zerf. in } 2 \left(\left.\begin{matrix} C_3 H_4 O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \right)$$

Den Uebergang der Milchsäure in Buttersäure etc. ergiebt folgendes Schema:

Milchsäure		Buttersäure		Kohlensäure		Wasserstoff
$2\ C_3 H_6 O_3$	zerfallen in	$C_4 H_8 O_2$	und	$2\ CO_2$	und	$2\ H_2$

Aufbewahrung.

Da die Milchsäure keine ätzende Säure ist, so kann sie in Glasgefässen mit Korkstopfen aufbewahrt werden. In ammoniakalischer Luft nimmt sie Ammon auf.

Anwendung der Milchsäure.

Die Milchsäure ist ein die Verdauung förderndes Mittel, indem sie die Wirksamkeit des Verdauungssaftes (Pepsins) bedeutend vermehrt. Sie wirkt ferner lösend auf Schleim und Pseudomembranen, so wie auch zugleich als eine milde Säure, und man hat sie daher bei Croup und Diphtheritis, zu Mundwässern und Zahnmitteln empfohlen. Da sie auflösend auf die Phosphate der Erden wirkt, so soll sie auch da mit Vortheil verwendbar sein, wo ein Leiden aus erdig phosphatischen Ablagerungen (phosphatischer Diathese) entsteht. Unter den organischen Säuren ist die Milchsäure diejenige, welche am besten vertragen wird und die Verdauung am wenigsten stört. Man giebt die Milchsäure den Tag über zu 5—10—15 Gm, verdünnt mit Zuckerwasser oder in Pastillen oder bis zum angenehm säuerlichen Geschmack in Mixturen (1 auf 100—150). Zu Inhalationen verdünnt man sie mit der 15—20fachen Menge Wasser. Die Aerzte verordnen sie gewöhnlich in Form der Molken der sauer gewordenen Milch oder als Buttermilch in fieberhaften und entzündlichen Krankheiten, wo sie kühlend und durstlöschend wirkt und die kritischen Ausscheidungen fördert.

Acidum nitricum.

Reine Salpetersäure. Acĭdum nitrĭcum purum. *Acide nitrique; Acide azotique. Nitric acid; Acid spirit of nitre.*

Eine klare farblose, beim Erhitzen völlig flüchtige Flüssigkeit von 1,185 specifischem Gewicht, welches einem Gehalte von dreissig (30) Theilen Salpetersäure (NHO_3) in hundert (100) Theilen entspricht.

Einige Tropfen Chloroform, der mit gleich viel destillirtem Wasser verdünnten Säure zugesetzt, dürfen sich weder sogleich, noch nach Zumischung von Schwefelwasserstoff violettroth färben. Die mit fünf Theilen destillirtem Wasser verdünnte Säure werde weder durch salpetersauren Baryt, noch durch salpetersaures Silber getrübt, noch durch Schwefelcyankalium roth gefärbt.

Sie werde in mit Glasstopfen versehenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Acidum nitricum crudum.

Rohe Salpetersäure. Scheidewasser. Acĭdum nitrĭcum crudum. Aqua fortis. Spirĭtus Nitri acidus. *Eau-forte. Aqua-fortis.*

Sie sei farblos oder gelblich, in der Wärme ohne Rückstand flüchtig, von 1,323 bis 1,331 specifischem Gewicht, welches einem Gehalt von 50 bis 52 Proc. Salpetersäure (NHO_3) entspricht.

Sie werde vorsichtig aufbewahrt.

Geschichtliches.

RAYMUND LULLIUS, Spanier von Geburt, welcher im Jahre 1225 die Salpetersäure durch Destillation aus einem Gemisch aus Salpeter und Thon darstellte, wird die Entdeckung der Salpetersäure zugeschrieben, es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass schon der Arabische Chemiker GEBER (im 8. Jahrh.) Salpetersäure kannte und darstellte.

Nach HERAPATH's Forschungen soll die Salpetersäure bereits den alten Aegyptern bekannt gewesen sein, denn auf den Bekleidungen der Mumien entdeckte man schwarze Zeichnungen, in denen man reducirtes Silber nachwies. HERAPATH fand die schwarzen Striche mit einem feinen gelben Rande eingefasst, welcher sich beim Befeuchten mit Salmiakgeist dunkler färbte. Denselben Rand beobachtet man an Silberflecken, welche von gelöstem Silbernitrat (salpetersaurem Silberoxyd) herrühren. Eine ammoniakalische Silbersalzlösung erzeugt bekanntlich diesen gelben Rand nicht. Demnach hätten die alten Aegypter es schon verstanden, Silber in Salpetersäure oder einer salpetersäurehaltigen Mischung zu lösen.

BASILIUS VALENTINUS, ein Benedictinermönch in Erfurt (nach 1400), gewann die Salpetersäure durch Destillation aus Salpeter und Eisenvitriol. GLAUBER lehrte in der zweiten Hälfte des 17. Jahrh. die Abscheidung aus dem Salpeter durch Vitriolöl, die Säure erhielt daher auch den Namen *Spiritus Nitri fumans*

Glauberi. BOERHAVE, ein Holländer (im Anf. des vorig. Jahrh.), nannte die Säure *Acidum Nitri.* PRIESTLEY (im letzten Drittel des vorigen Jahrh.) hatte die Beobachtung gemacht, dass der electrische Funken innerhalb eines Gemisches aus Sauerstoff und Stickstoff eine Säure erzeuge, es war aber erst CAVENDISH (1785) vergönnt, die Erzeugung der Salpetersäure durch Synthese zu begründen. DEVILLE, ein französischer Chemiker, stellte vor 1½ Decennien zuerst anhydrische Salpetersäure in Krystallen dar. Den Namen Salpetersäure erhielt die Säure, weil man sie aus dem Salpeter *(Sal petrae)* darstellte und den Namen Scheidewasser wegen ihrer Verwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber, indem sie letzteres leicht, nicht aber das Gold löst. Der Name *Acidum nitricum* wurde erst im Anfange dieses Jahrhunderts gebräuchlich, wo man ihn dem französischen *Acide nitrique* entnommen hatte.

Vorkommen in der Natur.

In der Natur kommt die Salpetersäure im freien Zustande nicht vor. In grösseren oder kleineren Spuren findet man sie im Regenwasser, sie ist aber auch hier gewöhnlich an Ammon gebunden. Im Uebrigen siehe über die Bildung der Salpetersäure unter Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Salpetersäure des Handels.

Im Handel giebt es vier Sorten Salpetersäure; 1) eine rothe rauchende Säure *(Acidum nitricum fumans)* von circa 1,52 specif. Gew., von welcher unter der vorstehenden lateinischen Ueberschrift die Rede sein wird. — 2) Doppeltes Scheidewasser von 1,40—1,42 spec. Gew. oder 49° Bé, mit circa 60 Proc. anhydrischer Salpetersäure. — 3) Ein einfaches Scheidewasser, eine Säure von circa 1,35—1,38 spec. Gew. oder 38° Bé, und mit circa 50 Proc. anhydrischer Salpetersäure. — 4) Eine reine Salpetersäure *(purissimum)* von 1,185 spec. Gew. mit 25,71 anhydrischer Säure. Diese Säure ist erst seit Einführung dieser Pharmakopoë gebräuchlich. Vordem hatte sie ein spec. Gew. von 1,180 und einen Gehalt von 25 Proc. anhydrischer Salpetersäure.

Die rohe Säure der Pharmakopöe.

Die Pharmakopöe schreibt das Halten einer rohen Säure von 1,323 bis 1,331 spec. Gew. oder mit einem Gehalt von 44—45 Proc. wasserleerer Säure vor. Es ist diese Säure also annähernd das einfache Scheidewasser des Handels. Man wird dasselbe mit dem 9. oder 10. Theil seines Volums Wasser verdünnen, um daraus die von der Pharmakopöe geforderte Säure darzustellen.

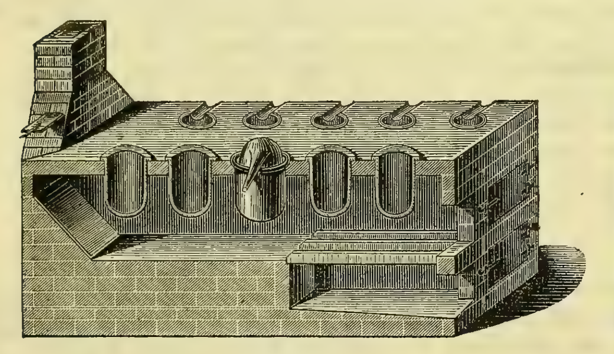
Diese rohe Säure wird in gläsernen Flaschen mit Glasstopfen im Keller neben Salzsäure und Schwefelsäure aufbewahrt. Korkstopfen zerstört sie sehr bald, färbt sie gelb und macht sie bröcklich, An der Luft raucht diese rohe Säure, jedoch im Vergleich zu der rohen Salzsäure um Vieles weniger. Vor dem Aufathmen der Dämpfe hat man sich zu hüten; wenn diese auch nicht augenblicklich die Lungen stark belästigen, so stellen sich oft später recht üble Folgen ein.

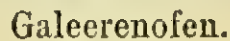
Die rohe Säure ist nicht rein und enthält stets neben unbedeutenden Mengen Schwefelsäure freies Chlor und Untersalpetersäure, welche in einem um so stärkeren Maasse vertreten zu sein pflegen, je gelber die Salpetersäure gefärbt erscheint. Bisweilen rührt diese Farbe aber auch von freiem Jod her und alsdann enthält sie auch Jodsäure. Selten ist sie mit unbedeutenden Mengen Natronnitrat verunreinigt. Letztere Verunreinigung scheint die Pharmakopöe (aus unbekannten Gründen) besonders für ungehörig zu erachten, denn die Säure soll sich vollständig flüchtig erweisen und erhitzt keinen Rückstand hinterlassen. Wahrscheinlich wird es keinem Revisor einfallen, die Verdampfungsprobe vorzunehmen,

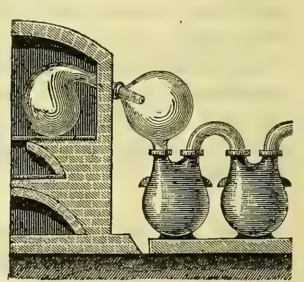
da er wohl wichtigere Reactionen vorzunehmen hat, und wenn er den Versuch macht, so wird er unter 10 Fällen neunmal einen grösseren oder kleineren, wenn auch stets unbedeutenden Rückstand erhalten. Es ist dieser Rückstand ohne alle Bedeutung, da die Säure weder eine pharmaceutische noch eine therapeutische Verwendung findet. Sollte sie als Zusatz zu Fussbädern etwa gebraucht werden, so sind diese Spuren Kalk- und Natronnitrat sicher ohne störenden Einfluss. Eine Prüfung der rohen Säure, wenn sie gefordert wird, geschieht in derselben Weise, wie weiter unten von der reinen Säure angegeben ist.

Darstellung der rohen Salpetersäure.

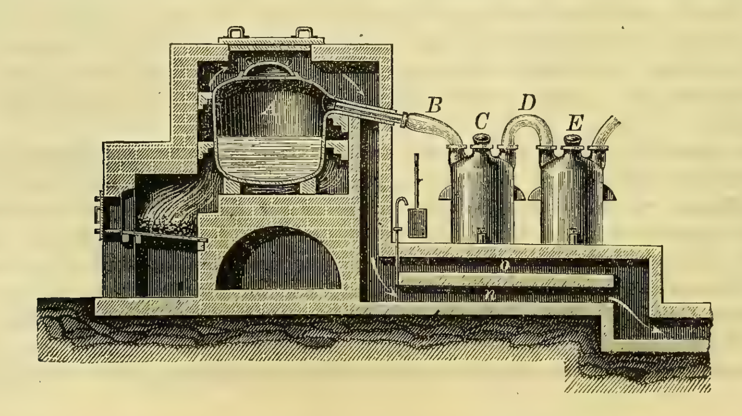
Die fabrikmässige Darstellung der rohen Salpetersäure wird gewöhnlich in chemischen Fabriken neben der Darstellung der Schwefelsäure betrieben. Das Material dazu ist der Chilisalpeter, ein in Chili in Südamerika natürlich vorkommendes Natronnitrat oder salpetersaures Natron (NaO, NO^5), und eine rohe Schwefelsäure, wie sie nach dem Abdampfen in den Bleipfannen resultirt. Die Destillation geschieht entweder aus gläsernen oder häufiger aus gusseisernen Retorten. Die gläsernen Retorten werden mit 1 Aeq. Chilisalpeter und $1^1/_2$—$1^3/_4$ Aeq. Schwefelsäure beschickt in eiserne Kapellen mit Sand eingesetzt, welche Kapellen zu einem sogenannten Galeerenofen geordnet sind. In diesem Ofen können mit einer Feuerung 10 bis 12 Kapellen oder Retorten zugleich geheizt werden. Wegen der Aehnlichkeit dieser Oefen sammt den eingelegten Retorten mit den Rudergaleeren der alten Römer hat man ihnen den Namen Galeerenöfen gegeben. Den Retorten giebt man gläserne oder thönerne Vorlagen, mitunter auch




Galeerenofen.


Vorlagen nach dem System der Woulf'schen Flaschen.

Vorlagen nach dem System der Woulf'schen Flaschen, wie sie bei der Fabrikation der Salzsäure in Anwendung kommen. Häufiger sind jetzt eiserne Blasenapparate statt der Retorten im Gebrauch. Eine solche Blase (*A*) hat ungefähr einen Durchmesser von



1,33 Meter und eine Höhe von 0,8 Meter und ist in den Ofen so eingesetzt, dass sie vom Feuer fast ganz umspült wird. Ihre Oeffnung, durch welche die Beschickung geschieht, ist mit einem eisernen Deckel geschlossen, welcher durch Thon und Gipskitt dicht gemacht wird. Der gläserne Vorstoss (*B*) ist mit Thonkitt an eine thönerne Röhre, welche wiederum in den Hals der Blase eingekittet ist, angesetzt. Dem Vorstoss reiht sich ein System (*C D E*) thönerner Vorlagen an, welche die Einrichtung der Woulf'schen Flaschen haben. Damit diese Vorlagen beim Eintritt der heissen Säuredämpfe nicht springen, werden sie vorgewärmt, indem man den heissen Dampf der Feuerung durch den Kanal *o* steigen lässt. Dieser Kanal lässt sich durch einen Schieber absperren, so dass der Dampf zum Durchgang durch den Kanal *n* genöthigt ist. Wird mit demselben Schieber der Kanal *n* geschlossen, so öffnet sich der Kanal *o* für den Durchgang der Feuerungsgase. Da concentrirte Salpetersäure Eisen wenig angreift, so ist die Anwendung eiserner Retorten erklärlich. Die Destillation geht bei einer Temperatur von circa 140° von Statten. Die gewonnene Salpetersäure ist durch Untersalpetersäure roth gefärbt. Man erhitzt sie daher bis auf circa 90° C. und leitet den entweichenden Untersalpetersäuredampf in die Schwefelsäurekammern. Dann füllt man die Säure in Glasballons, welche in Körbe eingesetzt sind, und bringt sie in den Handel.

In neuerer Zeit erzeugt man Salpetersäure durch Glühung von Chilisalpeter mit der Thonerde, welche man bei der Sodafabrikation aus Bauxit oder Kryolith als Nebenprodukt gewinnt.

Darstellung reiner Salpetersäure.

Die Darstellung einer reinen Salpetersäure kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden: 1) durch Abscheidung aus dem gereinigten Kalisalpeter oder dem reinen Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure; — 2) durch Rectification der rohen Salpetersäure. Die letztere Methode ist die leichteste und billigste.

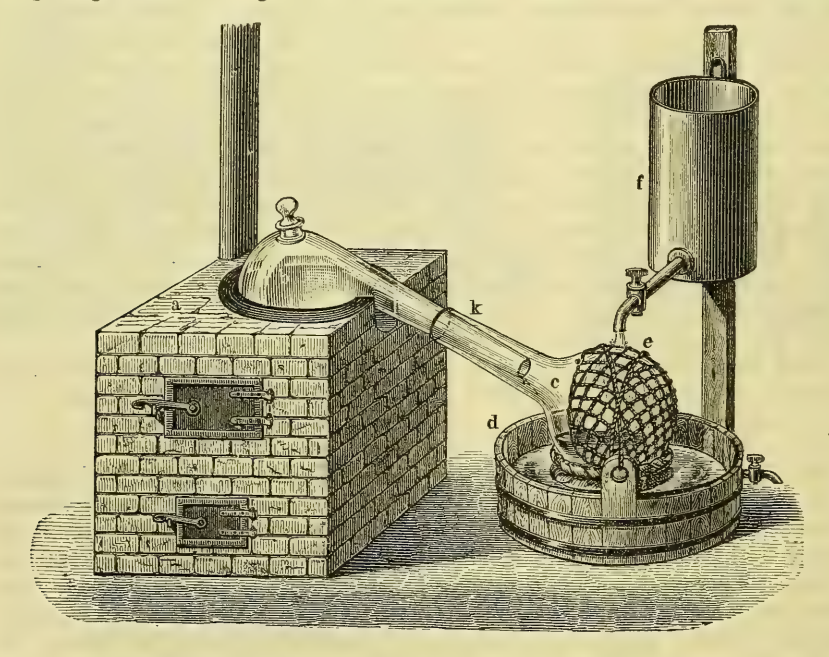
Behufs Darstellung nach der ersten Methode wird laut Vorschrift der Ph. Bor. ed. VII. gepulvertes gereinigtes Kalinitrat (KO,NO^5) in eine gläserne Retorte gegeben und mit gleichviel roher conc. Schwefelsäure übergossen, so dass die Retorte zur Hälfte angefüllt ist. Nach Anlegung einer genügend weiten Vorlage, die genügend kühl gehalten wird, geschieht die Destillation anfangs bei mässigem, gegen das Ende allmählig verstärktem Feuer, bis der Rückstand in der Retorte ruhig fliesst. Das Destillat giesst man in eine andere Retorte und erhitzt es darin so lange, bis einige Tropfen der übergehenden Flüssigkeit mit Silbernitratlösung geschüttelt nicht mehr erkennbar trübe erscheinen. Was nun in der Retorte zurückbleibt, wird mit destillirtem Wasser bis zu dem geforderten spec. Gew. verdünnt.

Nach dieser Vorschrift, welche in jeder Hinsicht eine exacte ist, wird 1 Aeq. Kalinitrat (salpetersaures Kali) durch 2 Aeq. Schwefelsäure zersetzt, denn

$$\underset{KO,NO^5}{101} : \underset{2(HO,SO^3)}{2 \times 49} = \underset{\text{Kalinitrat}}{100} : \underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{97.}$$

Die Englische Schwefelsäure ist nun nicht das einfache Hydrat und enthält neben dem Hydratwasser 0,5—0,75 Wasser, es entsprechen also gleiche Mengen Kalinitrat und Englische Schwefelsäure fast genau dem angegebenen stöchiometrischen Verhältniss. Die Tubulatretorte wird mit dem Kalinitrat beschickt in ein Sandbad gelegt, wie dies in der Figur auf Seite 69 angegeben ist, mit einer Kolbenvorlage versehen, dann die Schwefelsäure mittelst eines langröhrigen Trichters langsam in die Retorte gegeben und nach Verschluss des Tubulus die Sandkapelle geheizt. Man hat darauf zu sehen, dass der Retortenschnabel bis ziemlich an den Bauch des Kolbens hinabreicht und der Kolbenrand den Retortenschnabel einigermaassen anliegend umfasst. Bei einer solchen Zusammensetzung des Apparates ist eine Lutirung der Fugen, wie man sie in früherer Zeit nicht glaubte unterlassen zu können, ganz überflüssig. Die Verdichtung der Salpetersäuredämpfe bietet keine Schwierigkeit, ein Theil der Säuredämpfe erfährt sogar an der aus dem Sandbade hervorstehenden Retortenwölbung, wo die äussere Luft abkühlend wirkt, eine Verdichtung, und man sieht unaufhörlich

Tropfen Säure von der Wölbung in die Destillationsmasse niederfliessen. Es ist daher zweckmässig, den Sand um die Retorte möglichst hoch anzuhäufen und das vorstehende Retortengewölbe mit einem Schirm oder Hut aus Pappe zu bedecken. Wenn der vorgelegte Kolben, welchen man mit einem Netz aus Hanffäden umhüllt hat, anfängt warm zu werden, lässt man Wasser darauf fliessen. Anfangs der Destillation werden, da der Salpeter nie ganz frei von Chlormetallen (Chlorkalium) ist, braunrothe Dämpfe, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend, den Apparat füllen und zum Theil aus der Fuge zwischen Kolbenrand und Retortenschnabel heraustreten. Diese Dämpfe sind schwer durch Abkühlung des Kolbens zu verdichten, man beachtet sie daher nicht weiter und öffnet die Thür des Laboratoriums, damit sie vom Luftzuge fortgeführt werden. Je grösser der Gehalt des Salpeters an Chlormetall ist, um so grösser ist auch das Volum dieses Dampfes. Wenn auf 1 Aeq. Kalinitrat 2 Aeq. Schwefelsäure in Anwendung kommen und das Kali mit der Schwefelsäure ein Bisulfat bilden kann, wird die Salpetersäure vollständig vom Kali getrennt und die Destillation beginnt bereits über dem Kochpunkt des Wassers und ist bei 130° im besten Gange. Durch weiteres Erhitzen bis auf 190° wird der Retorteninhalt flüssig und der letzte Salpetersäurerest geht über. Bei dieser Temperatur bleibt eine theilweise Zersetzung der Salpetersäure nicht aus und es treten dann wiederum einige schwachgefärbte Dämpfe auf. Den oben beschriebenen Apparat vergegenwärtigt folgende Abbildung.



Das Destillat giebt man nun in eine andere Retorte mit Vorlage und erhitzt es so lange, bis der Dampf in der Retorte farblos geworden ist und einige aufgefangene Tropfen der überdestillirenden Säure mit Wasser verdünnt durch Silbernitrat nicht mehr weiss getrübt werden. Es ist zweckmässig, bei Annäherung des Punktes, wo der Dampf in der Retorte anfängt farblos zu werden, die Vorlage zu wechseln und dann die Prüfung mit der Silberlösung vorzunehmen. Eine Verdünnung der Probe mit etwas Wasser ist unerlässlich, denn in

einer sehr concentrirten Salpetersäure wird sehr leicht trotz der Anwesenheit des Chlors keine Chlorsilberfällung erreicht, weil eine concentrirte Salpetersäure Chlorsilber löst. Die in der Retorte zurückgebliebene Salpetersäure ist nun rein und wird mit destillirtem Wasser bis auf das erforderliche specifische Gewicht verdünnt.

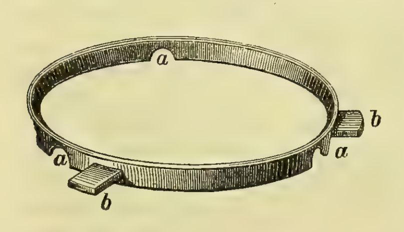
Statt des Kalinitrats kann man auch das billigere reine Natronnitrat verwenden und zwar übergiesst man 100 Th. desselben mit 125 Th. Englischer Schwefelsäure, es bietet jedoch diese Destillation den Uebelstand, dass der Retorteninhalt in der zweiten Hälfte der Destillation mehr oder weniger schäumend zu steigen pflegt, so dass selbst ein Uebersteigen der Destillationsmasse zu fürchten ist. Die Retorte darf daher auch nur zu $^1/_3$ ihres Rauminhaltes angefüllt werden. Diesen Uebelstand kann man einigermaassen mindern, wenn man die Schwefelsäure vorher mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt. Jenes eigenthümliche Schäumen findet darin seine Erklärung, dass das entstandene Natronbisulfat begierig 3 Aeq. Krystallwasser aufzunehmen bestrebt ist, es daher dem Salpetersäurehydrat Wasser entzieht, und die ihres Hydratwassers beraubte Salpetersäure unter gleichzeitigem Einfluss der Hitze in Stickstoffoxyd und Salpetrigsäure zerfällt. Andererseits hat das Natronbisulfat an und für sich die Eigenthümlichkeit, in starker Hitze zu schäumen, indem es das aufgenommene Wasser nur allmählig und schwierig in Dampfform fahren lässt.

Die billigste und leichteste Methode der Darstellung einer reinen Salpetersäure ist die fractionirte Destillation einer rohen Säure von 1,35—1,42 spec. Gew. Das einfache Salpetersäurehydrat (NO^5, HO) hat ein spec. Gew. von 1,52 und destillirt schon bei einer Temperatur von 86—90°, jedoch nicht unversehrt, indem ein Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt. Das folgende Hydrat der Salpetersäure, Salpetersäurequaterhydrat (NO^5, 4 HO oder $2 HNO_3$, $3 H_2O$), enthält 60 Proc. anhydrische Salpetersäure und hat ein spec. Gew. von ungefähr 1,42. Der Siedepunkt dieses Hydrats liegt bei 123°, und eine Zersetzung der Säure während der Destillation findet nicht statt. Giebt man nun eine schwächere Säure in die Retorte, so destillirt anfangs auch eine wässrige Säure über, bis die Säure in der Retorte sich im Gehalt jenem Hydrat nähert, wo sich dann bei circa 123° der Siedepunkt constant erweist. Enthält die Säure Chlor, Untersalpetersäure, selbst Jod, von welchen Verunreinigungen das aus Chilisalpeter dargestellte doppelte Scheidewasser nie frei ist, so werden diese Substanzen anfangs theils dampfförmig entweichen, theils mit der schwächeren Säure überdestilliren, ihre vollständige Austreibung ist jedoch nur dann erst erreicht, wenn der Kochpunkt bei ungefähr 120° angelangt ist. Alsdann destillirt eine reine Salpetersäure über. Würde man die Destillation bis fast zur Trockne treiben, und das Scheidewasser war mit Schwefelsäure verunreinigt, so liegt es nahe, dass dann auch Schwefelsäure in das Destillat übergeht. Diese freie Schwefelsäure lässt sich übrigens binden, wenn man dem Scheidewasser einige Procente Kalisalpeter zusetzt.

Um nun durch Rectification einer rohen Salpetersäure eine reine darzustellen, verfährt man in folgender Weise. Eine in ein Sandbad gesetzte Retorte füllt man etwas über $^2/_3$ ihres Rauminhaltes mit doppeltem Scheidewasser an, nachdem man vorher circa 2 Gm. gepulverten Kalisalpeter auf 1 Liter der Säure in die Retorte eingeschüttelt hat, legt einen Kolben an, wie oben in den Abbildungen auf S. 69 und 98 angegeben ist, und erhitzt bis zum gelinden Aufkochen. Da hier eine viel Wasser enthaltende Säure destillirt, so ist die anhaltende Abkühlung der Vorlage unerlässlich. Sobald der Retorteninhalt heiss wird, sammelt sich über demselben ein braunrother Dampf, aus Chlor und Untersalpeter-

säure bestehend, welcher bei weiterer Erhitzung in die Vorlage mit Salpetersäuredämpfen abfliesst und sich hier zum Theil verdichtet. Wenn die Temperatur der kochenden Säure bis auf circa 120° gestiegen ist, ist auch die ganze Menge Chlor und Untersalpetersäure ausgetrieben, der Dampf in der Retorte erscheint nach und nach weniger gefärbt und wird zuletzt ganz farblos. Wenn dieser Zeitpunkt heranrückt, nimmt man den Kolben ab und ersetzt ihn durch einen anderen, indem man zugleich einige Tropfen der überdestillirenden Säure in einem etwas weiten Reagircylinder auffängt, in welchem sich einige Tropfen Silbernitratlösung mit circa 5 CC. destillirtem Wasser verdünnt befinden. Im Falle das Destillat noch eine geringe Trübung erzeugt, destillirt man circa 10 Minuten weiter und prüft nochmals. Erweist sich das Abtropfende endlich frei von Chlor, so legt man einen anderen reinen Kolben vor und destillirt bei guter Abkühlung desselben so lange, bis der Rückstand in der Retorte circa $^{1}/_{6}$ der eingegossenen Säure beträgt. Auf diese Weise erlangt man mehr als $^{2}/_{3}$ einer reinen Säure von ungefähr 1,38 spec. Gew. und das zuerst überdestillirende und das zurückbleibende Sechstel lassen sich wieder als rohe Säure verwenden. Ein zweimaliger Wechsel der Vorlage ist in allen Fällen, selbst auch wenn bei der ersten Probe die Säure chlorfrei befunden wird, nothwendig, um sicher vorher alle Chlordämpfe zu entfernen, ehe man die reine Säure auffängt. Enthält die rohe Säure freies Jod, so geht auch dieses mit den Chlor- und Untersalpetersäuredämpfen über. Ein Sechstel der Säure als Rückstand zu lassen, ist räthlich, denn bei weiter fortgesetzter Destillation wird die Salpetersäure concentrirter und in den Zustand versetzt, wo sie sich unter Einfluss der Destillationshitze zum Theil in Sauerstoff und Salpetrigsäure zersetzt, welche letztere ein Freiwerden von Jod aus etwa gegenwärtiger Jodsäure veranlasst.

Die Destillation aus dem Sandbade ist eine ungestörte; ein Stossen der kochenden Säure findet nicht statt. Man hat zwar auch die Destillation über freiem Kohlenfeuer empfohlen, indem man die gefüllte Retorte auf einen eisernen Ring, von welchem beistehende Abbildung eine Vorstellung giebt und der auf einen Windofen gelegt ist, setzt. Zwischen Retorte und Ring legt man an drei oder vier Stellen Streifen Drahtgaze, um den unmittelbaren Druck des Eisenringes gegen die Glaswandung zu verhindern. Unter nur sehr allmählig verstärkter Kohlenfeuerung wird der Retorteninhalt ins Kochen gebracht etc. Diese Methode ist nur unter den Händen eines vorsichtigen und erfahrenen Arbeiters anwendbar, sie bietet aber nie die Sicherheit wie die Erhitzung in Kapelle und Sandbad.



Bei chemischen Arbeiten, mit Substanzen, welche entweder leicht entzündlich und brennbar sind, oder welche als Dampf aufgeathmet Gesundheit und Leben gefährden, wähle man stets den *modus faciendi*, welcher die grössere Sicherheit gewährt, selbst wenn das Produkt der Arbeit dadurch etwas theurer wird. Hier erfordert die Kapelle nur etwas mehr Material zur Heizung.

Wird eine Salpetersäure von geringerem Säuregehalt der Rectification unterworfen, so sind die Erfolge um vieles geringer. Wenn bei einer Säure von 1,35 spec. Gew. schon nach Destillation des ersten Fünftels eine chlorfreie Säure übergeht, findet dies bei einer Säure von kaum 1,3 spec. Gew. vielleicht erst nach Destillation von zwei Fünftel statt.

Bei Darstellung der reinen Salpetersäure in pharmaceutischen Laboratorien kosten 2500 Gm. von 1,185 spec. Gew. annähernd: aus doppeltem Scheidewasser

8 Groschen, aus gereinigtem Kalisalpeter 12½ Groschen, aus gereinigtem Natronsalpeter 11 Groschen, aus reinem Natronsalpeter 15 Groschen.

Reinigung des Destillats von Untersalpetersäure.

Das nach der einen oder anderen Methode der Darstellung gewonnene Destillat enthält stets etwas Untersalpetersäure. Behufs Entfernung desselben setzt man den Kolben in ein Sandbad, verdünnt das Destillat ungefähr mit dem dritten Theile seines Volums destillirtem Wasser und erhitzt bis zum einmaligen Aufwallen.

Stellung der Säure auf ein bestimmtes spec. Gew.

Die Stellung des gewonnenen, mit etwas Wasser verdünnten und durch Erhitzen von der anhängenden Untersalpetersäure befreiten Destillats auf das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Eigengewicht geschieht in der bekannten Weise (vergl. auch S. 71). Man bestimmt das spec. Gew. der auf 15 – 20° erkalteten Säure und berechnet die nöthige Verdünnung gemäss der weiter unten angegebenen Gehaltstabelle. Gesetzt man hätte das spec. Gew. der Säure bei einer Temperatur von 21° zu 1,278 gefunden. Da eine Säure von dieser Stärke um jeden Grad Wärme ihr spec. Gew. um 0,001 vermindert, so lautet das spec. Gew. auf eine Temperatur von 15° reducirt ($0,001 \times 6 + 1,278 =$) 1,284, welche Zahl nach der gegebenen Tabelle einem Gehalt von 45 Proc. Säurehydrat (HO,NO^5 oder NHO_3) oder 38,57 % Säureanhydrid entspricht. Das absolute Gewicht der Säure betrage 2200 Gramm. Das Verdünnungsmaass bis auf einen Gehalt von 30 Proc. Säurehydrat berechnet sich also nach den Regeln der umgekehrten Regeldetrie:

$$30 : 45 = 2200 : 3300.$$

Jene 2200 Gm. Säure sind demnach bis auf ein Gewicht von 3300 Gm. oder mit 1100 Gm. destillirtem Wasser zu verdünnen.

Verwerthung der Rückstände und Abfälle aus der Bereitung.

Die Verwerthung der Rückstände und Abfälle aus der Bereitung ist folgende. Der Rückstand, welcher bei Verwendung von Natronnitrat verbleibt, ist nur zu Desinfectionszwecken zu verwenden (vergl. auch unter Salzsäure, S. 72). Man füllt, wie auch auf S. 72 angegeben ist, die Retorte nach dem Erkalten mit Wasser und stellt sie umgekehrt in ein hölzernes Fass mit Wasser.

Der Rückstand aus der Bereitung mit Kalinitrat hat einen Werth, indem er ohne besondere Mühe zu Kalisulfat verarbeitet werden kann. Man löst ihn unter Erhitzen im Sandbade mit circa dem dreifachen Volum Wasser, indem man ihn drei- bis viermal je mit einem gleichen Vol. Wasser übergiesst, bis fast zum Kochen erhitzt, das Gelöste in einen erwärmten Steintopf abgiesst und das Uebergiessen mit Wasser, Erhitzen und Abgiessen wiederholt. Die heisse Lösung wird, um etwa gegenwärtiges Bleisulfat, aus der Schwefelsäure herstammend, zu beseitigen, durch ein Filter (ein mit Fliesspapier bedecktes Colatorium) gegossen, dann noch warm mit einem halben oder Drittel-Volum Weingeist gemischt und unter bisweiligem Umrühren zwei Tage bei Seite gestellt. Das aus reinem Kalisulfat bestehende Krystallmehl sammelt man alsdann in einem Colatorium, rührt es mit einem 30proc. Weingeist an, giebt es in einen Deplacirtrichter, in welchem man es mit demselben verdünnten Weingeist auswäscht, bis das Abtropfende aufhört sauer zu reagiren, und macht es im Wasserbade endlich trocken. Die gesammelten weingeistigen Flüssigkeiten stumpft man mit Kalkhydrat ab, sondert sie von dem abgeschiedenen Kalksulfat und sammelt den Weingeist daraus durch Destillation. Aus 10 Th. Kalisalpeter gewinnt man auf diese Weise fast 8 Th. sehr reines Kalisulfat.

Der Rückstand und das erste chlorhaltige Destillat, welche bei Darstellung

der reinen Säure aus dem doppelten Scheidewasser gesammelt werden, giesst man zusammen und verbraucht sie als rohe Säure. Nur in dem Falle, wenn die rohe Säure frei von Jod gewesen wäre, lässt sich das erste Destillat zur Bereitung von Eisenchlorid verwenden.

Aetiologie der Salpetersäuredarstellung.

Der Vorgang bei der Salpetersäuredarstellung aus Kali- oder Natronnitrat ist folgender: Werden gleichviel Aequivalente des Nitrats und des Schwefelsäurehydrats der Destillation unterworfen, so verbindet sich 1) letzteres mit der Hälfte des Alkalis des Nitrats zu einem Bisulfat, und es destillirt zuerst bei mässiger Hitze die Hälfte der ganzen Salpetersäuremenge, welche in dem Nitrat vorhanden ist, über und 2) bei einer Hitze über mehr denn 200° wirkt endlich ein Aeq. Schwefelsäure aus dem Bisulfat auf die übrige Hälfte unzersetzten Nitrats, die darin gebundene Salpetersäure verdrängend. Das Resultat der Zersetzung ist dann neutrales Alkalisulfat und Salpetersäure.

1) Kalinitrat $2(KaO,NO^5)$ u. Schwefelsäurehydrat $2(HO,SO^3)$ geb. Kalibisulfat KaO,SO^3+HO,SO^3 u. Kalinitrat KO,NO^5 u. Salpetersäurehydrat HO,NO^5

2) Kalinitrat KO,NO^5 u. Kalibisulfat KO,SO^3+HO,SO^3 geben Kalisulfat $2(KO,SO^3)$ u. Salpetersäurehydrat HO,NO^5

oder nach Ansicht der modernen Chemie

1) Kaliumnitrat $2\left(\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O\right)$ u. Schwefelsäure $\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$ geben Kaliumbisulfat $\begin{matrix}SO_2''\\KH\end{matrix}\Big\}O_2$ u. Kaliumnitrat $\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O$ u. Salpetersäure $\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O$

2) Kaliumnitrat $\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O$ u. Kaliumbisulfat $\begin{matrix}SO_2''\\KH\end{matrix}\Big\}O_2$ geben Kaliumsulfat $\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2$ u. Salpetersäure $\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O$

Die hohe Temperatur, bei welcher der zweite Process vor sich geht, lockert den elementaren Bestand der Salpetersäure und diese zerfällt zum Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser.

Salpetersäurehydrat HO,NO^5 zerfällt in Untersalpetersäure NO^4 und Sauerstoff O und Wasser HO

oder nach Ansicht der modernen Chemie

Salpetersäure $2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$ zerfällt in Untersalpetersäure $2\,NO_2$ und Sauerstoff O und Wasser $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$

Die Zersetzung eines Aequivalents Alkalinitrats durch 2 Aequivalente Schwefelsäurehydrat erfolgt nach dem Schema:

Kalinitrat KO, NO^5 und Schwefelsäurehydrat $2\,(HO, SO^3)$ geben Kalibisulfat $KO, HO, 2\,SO^3$ und Salpetersäurehydrat HO, NO^5

oder nach Ansicht der modernen Chemie ergiebt sich dasselbe Resultat aus der Aufeinanderwirkung gleicher Moleküle:

Kaliumnitrat $\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O$ und Schwefelsäure $\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$ geben Kaliumbisulfat $\begin{matrix}SO_2''\\KH\end{matrix}\Big\}O_2$ und Salpetersäure $\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O$

Eigenschaften der Salpetersäure.

Die officinelle reine Salpetersäure ist eine völlig farblose, wasserklare, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von 1,185 spec. Gew., von ätzend saurem Geschmack und eigenthümlichem sauren Geruch, welche sich beim Erhitzen total flüchtig erweist, bei einer Temperatur von ungefähr 106° siedet und Kalihypermanganat nicht zersetzt.

Die Salpetersäure ist eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, entsprechend der Formel NO^5 oder $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$. Dieses Anhydrid wurde vor anderthalb Decennien von dem Franzosen DEVILLE dargestellt, indem er trocknes Silbernitrat durch trocknes Chlorgas bei einer Temperatur von 95° zersetzte. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei 30° schmelzen und sich bei 47° vollständig verflüchtigen, auch bei gewöhnlicher Temperatur einer allmähligen Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff unterliegen. Mit Wasser in Berührung geht das Salpetersäureanhydrid in Salpetersäurehydrat (HO,NO^5) über, oder

$$\underset{\text{Salpetersäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ geben } \underset{\text{Salpetersäure}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Das Salpetersäurehydrat (NO^5,HO) oder, nach der Ansicht der modernen Chemie, die normale Salpetersäure (NHO_3), ist eine äusserst ätzende, die Haut und andere organische Substanzen gelb färbende und zerstörende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,552 spec. Gew. bei 15° C., welche bei 86° siedet und bei — 49° erstarrt. Unter Einfluss des Lichtes zerfällt sie allmählig in Sauerstoff, Wasser und Untersalpetersäure, von welcher letzterer sie eine gelbe Farbe annimmt. Diese Zersetzung findet auch bei der Destillation statt, bei welcher ihr Siedepunkt höher und höher bis zu 123° steigt, welcher Siedepunkt constant bleibt und wo sich in Folge der Zersetzung so viel Wasser gebildet hat, dass das zweite Hydrat ($HO,NO^5 + 3HO$ oder $2HNO_3 + 3H_2O$) entstanden ist. Dieses hat ein spec. Gew. von 1,42 und siedet bei 123°. Es ist meist die Salpetersäure, welche nach oben angegebenen Methoden der Darstellung gewonnen wird. Da auch beim Verdünnen dieses Hydrats mit Wasser die Mischung sich erwärmt, so mögen wohl noch andere Hydrate der Säure existiren. Auch das zweite Hydrat der Salpetersäure, welches jedoch wenig an der Luft raucht, ist eine sehr ätzende, die Haut gelb färbende und organische Substanzen zerstörende Flüssigkeit, nur in etwas weniger intensivem Maasse als das erste Hydrat.

Beim Erwärmen mit einigen Kupferspänchen entwickelt die Salpetersäure Stickstoffoxyd, ein an der Luft sich in rothbraune Dämpfe (Untersalpetersäure) verwandelndes Gas. Indigolösung färbt sie gelb, besonders auf Zusatz von Schwefelsäure.

TABELLE

des Gehalts der Salpetersäure von verschiedenem spec. Gew. an Salpetersäure (NHO_3) oder Salpetersäurehydrat ($NO^5 + HO$) und anhydrischer Säure $\left(NO^5 \text{ oder } \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\} O \right)$.
Temperatur 17,5° C.

Proc. NO^5	Proc. NHO_3	Spec. Gew.	Proc. NO^5	Proc. NHO_3	Spec. Gew.	Proc. NO^5	Proc. NHO_3	Spec. Gew.
85	99.16	1.523	58.5	68.25	1.414	32	37.33	1.232
84.5	98.58	1.521	58	67.66	1.412	31.5	36.75	1.228
84	98.00	1.519	57.5	67.08	1.409	31	36.16	1.224
83.5	97.41	1.517	57	66.50	1.406	30.5	35.58	1.220
83	96.83	1.516	56.5	65.91	1.403	30	35.00	1.217
82.5	96.24	1.514	56	65.33	1.400	29.5	34.41	1.213
82	95.66	1.512	55.5	64.75	1.397	29	33.83	1.209
81.5	95.08	1.510	55	64.16	1.394	28.5	33.25	1.205
81	94.50	1.508	54.5	63.58	1 392	28	32.66	1.201
80.5	93.91	1.506	54	63.00	1.389	27.5	32.08	1.198
80	93.33	1.504	53.5	62.41	1.386	27	31.50	1.194
79.5	92.74	1.502	53	61.83	1.383	26.5	30.91	1.190
79	92.16	1.500	52.5	61.25	1.380	26	30.33	1.186
78.5	91.58	1.498	52	60.66	1.377	25 5	29.74	1.182
78	91.00	1.496	51.5	60.08	1.374	25	29.16	1.178
77.5	90.41	1 494	51	59.50	1.371	24.5	28.58	1.174
77	89.83	1.492	50.5	58.91	1.368	24	28.00	1.170
76.5	89.24	1.490	50	58 33	1.364	23.5	27.41	1.167
76	88.66	1.488	49.5	57.75	1.361	23	26.83	1.163
75.5	88.08	1.486	49	57.16	1.358	22.5	26.25	1.159
75	87.50	1.484	48.5	56.58	1.355	22	25.66	1.155
74.5	86.91	1.482	48	56.00	1.352	21.5	25.08	1.151
74	86.33	1.480	47.5	55.41	1.349	21	24.49	1.147
73.5	85.74	1.478	47	54.83	1.345	20.5	23.91	1.143
73	85 16	1.476	46.5	54.25	1.342	20	23.33	1.140
72.5	84.58	1.474	46	53.66	1.338	19.5	22.74	1.136
72	84.00	1.472	45.5	53.08	1.334	19	22.16	1.132
71.5	83.41	1.470	45	52.50	1.330	18.5	21.58	1.129
71	82.83	1.469	44.5	51.91	1.327	18	21.00	1.125
70.5	82.24	1.467	44	51.33	1.323	17.5	20.41	1.122
70	81.66	1.465	43.5	50.75	1.319	17	19.83	1.118
69.5	81.08	1.462	43	50.16	1.315	16.5	19.25	1.114
69	80.50	1.460	42.5	49.58	1.312	16	18.66	1.111
68.5	79.91	1.458	42	49.00	1.308	15.5	18.08	1.107
68	79.33	1.456	41.5	48.41	1.304	15	17.50	1.104
67.5	78.75	1.454	41	47.83	1.301	14.5	16.91	1.100
67	78.16	1.451	40.5	47.25	1.297	14	16.33	1.096
66.5	77.58	1.449	40	46.66	1.294	13.5	15.74	1.092
66	77.00	1.447	39.5	46.08	1.290	13	15.16	1.089
65.5	76.41	1.444	39	45.50	1.287	12.5	14.58	1.086
65	75.83	1.442	38.5	44.91	1.283	12	14.00	1.082
64.5	75.25	1.440	38	44.33	1.279	11.5	13.41	1.078
64	74.66	1.438	37.5	43.75	1.275	11	12.83	1.075
63.5	74.08	1.436	37	43.16	1.271	10.5	12.25	1.071
63	73.50	1.434	36.5	42.58	1,267	10	11.66	1.068
62.5	72.91	1.432	36	42.00	1.263	9.5	11.07	1.064
62	72.33	1.430	35.5	41.41	1.259	9	10.50	1.060
61.5	71.75	1.428	35	40.83	1.255	8.5	9.91	1.056
61	71.16	1.426	34.5	40.25	1.251	8	9.33	1.053
60.5	70.58	1.424	34	39.66	1.247	7.5	8.84	1.050
60	70.00	1.422	33.5	39 08	1.243	7	8.16	1.045
59.5	69.41	1.419	33	38.50	1.239	6	7.00	1.038
59	68.83	1.417	32.5	37.91	1.236	5	5.83	1.032

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Salpetersäure von

73 bis 77 Proc. (NO^5)	durchschnittlich	um	0.00213
68 — 72	„ „	„	„	0.002
63 — 67	„ „	„	„	0.00186
58 — 62	„ „	„	„	0.00171
53 — 57	„ „	„	„	0.00155
48 — 52	„ „	„	„	0.00141
43 — 47	„ „	„	„	0.00128
38 — 42	„ „	„	„	0.00114
33 — 37	„ „	„	„	0.001
28 — 32	„ „	„	„	0.00085
23 — 27	„ „	„	„	0.00071
18 — 22	„ „	„	„	0.0005[illegible].

Eine Säure mit einem Gehalt von 30 Proc. NHO_3 (Salpetersäurehydrat) oder 25,71 Proc. NO^5 (Salpetersäureanhydrid) hat bei 17,5° ein spec. Gew. von 1,1837, bei 15° ein spec. Gew. von 1,185, denn $2{,}5 \times 0{,}00071 = 0{,}0017$ und $0{,}0017 + 1{,}1837 = 1{,}1854$.

Prüfung auf Reinheit.

Die Reinheit der officinellen Salpetersäure ergiebt sich nach den Anforderungen der Pharmakopöe: 1) aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen im Platinschälchen; — 2) aus dem Ungefärbtbleiben des Chloroforms, welches der mit gleichviel Wasser verdünnten Salpetersäure zugesetzt und damit durchschüttelt ist, selbst auch nach weiterem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. Man giebt zur Ausführung dieser Probe in einen Reagircylinder circa 5 CC. der Säure, 5 CC. Wasser und circa 2 CC. Chloroform und schüttelt ohne Heftigkeit. Würde das in der Ruhe abgesetzte Chloroform dann röthlich erscheinen, welche oft nur schwache Färbung gegen eine weisse Papierfläche gesehen sicherer zu erkennen ist, so ist damit eine Verunreinigung mit freiem Jod manifestirt. Zeigt sich dagegen das Chloroform ungefärbt, so setzt man einige CC. Schwefelwasserstoffwasser dazu und schüttelt nochmals sanft um. Würde nach dieser Operation das Chloroform eine rothe oder röthliche Färbung angenommen haben, so wäre damit die Gegenwart von Jodsäure angezeigt.

Jodsäure		Schwefelwasserstoff		Wasser		Schwefelsäure		Schwefel		Jod
JO^5	und	2 HS	geben	2 HO	und	SO^3	und	S	und	J

$$2\left(\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) \text{ u. } 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) \text{ geb. } 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) \text{ u. } \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ u. } \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} \text{ u. } \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$$

3) aus der Indifferenz des Barytnitrats gegen die mit circa 5 Th. destillirtem Wasser verdünnte Säure. Eine weisse Trübung zeigt eine Verunreinigung mit Schwefelsäure an. Die Verdünnung der Säure mit einem mehrfachen Volum Wasser ist deshalb geboten, weil Barytnitrat in Salpetersäure wenig löslich ist und daher aus der Barytnitratlösung, zur unverdünnten Salpetersäure gesetzt, eine Fällung von Barytnitratkrystallmehl erfolgt. — 4) aus einer Indifferenz des Silbernitrats gegen die vielfach verdünnte Säure. Eine weisse Opalisirung, Trübung oder Fällung zeigt eine geringere oder grössere Verunreinigung mit Chlor (und auch Jod) an. Auch hier ist die Verdünnung der Säure geboten, weil sehr kleine Mengen Silberchlorid in concentrirter Säure nicht unlöslich sind. 5) aus einer Indifferenz der verdünnten Säure gegen Schwefelcyankalium (Rhodankalium), welches Reagens die Flüssigkeit bei Gegenwart von Eisenoxyd blutroth, bei kleinen Spuren mindestens rothgelb färbt. Die Verunreinigung der reinen Salpetersäure mit Eisen ist eine sehr seltene.

Ausser Acht hat die Pharmakopöe eine Verunreinigung mit Stickoxyd, Salpetrigsäure und Untersalpetersäure gelassen. Da diese Stickstoffoxyde reducirend auf Kalihypermanganat einwirken, so wird eine damit verunreinigte Salpetersäure einige Tropfen der Hypermanganatlösung sofort entfärben. Man legte auf diese Verunreinigung wahrscheinlich desshalb kein Gewicht, weil eine Salpetersäure ohne Spuren dieser Stickstoffoxyde selten ist, oder diese Verunreinigungen in dem Maasse, in welchem sie die Säure noch farblos lassen, in therapeutischer Beziehung ohne Belang sind.

Freies Jod, Untersalpetersäure und auch Eisenoxyd färben die Salpetersäure je nach dem Maasse der Verdünnung mehr oder weniger gelb. Eine Säure, welche gegen weisses Papier gehalten völlig farblos erscheint, kann man als frei von den gedachten Verunreinigungen annehmen.

Aufbewahrung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure, welche auch zu den Separandis gehört, lässt sich nur in Glasflaschen mit Glasstopfen aufbewahren. Die reine Säure ist zugleich vor dem Einflusse des Tageslichtes zu schützen, welches sie allmählig in Sauerstoff und Stickoxyd oder Untersalpetersäure zerlegt. Diese Zersetzung erkennt man, wenn sich der Stopfen der Standflasche von selbst hin und wieder hebt, oder an dem spritzelnden Entweichen einer Luftart zwischen Stopfen und Halswandung des Standgefässes in dem Augenblicke, wo man den Stopfen hebt.

Anwendung und Gebrauch

Die reine Salpetersäure findet selten eine innerliche Anwendung, weil sie in ihrer Wirkung vor anderen Mineralsäuren nichts voraus hat. Stark verdünnt (1—2 auf 100), oft combinirt mit Salzsäure, giebt man sie bei typhösen Fiebern, Skorbut, Diabetes, Ruhr, Cholera, besonders bei verschiedenen Leiden der Leber, wie bei Icterus (Gelbsucht), mercurieller Stomatitis, Morbus Brightii, Oxalurie, auch bei Albuminurie (1 auf 150). Aeusserlich wendet man sie verdünnt auf schlechteiternden Wunden, syphilitischen Geschwüren, torpiden Frostbeulen (1 auf 20), juckenden Hautkrankheiten (1 auf 100), bei Kleienausschlag, Leberflecken, Sommersprossen (1 auf 120), oder 30 Gm. mit gleichviel Salzsäure gemischt zu Fussbädern bei chronischer Leberentzündung oder erschwerter Menstruation an.

Am häufigsten ist ihre chemische und pharmaceutische Verwendung als ein bequemes und kräftiges Oxydationsmittel, wie zum Auflösen von Silber und Wismuth, zur Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, ferner bei Bereitung der oxygenirten Salbe etc.

Der Verbrauch der Salpetersäure in der Technik ist ein ausserordentlich grosser, wie z. B. zur Erzeugung von Nitrobenzol (behufs der Anilindarstellung) des Sprengöls (Nitroglycerins), der Schiessbaumwolle, des Colloxylins (Collodiumbaumwolle), des Silbernitrats, Kupfernitrats etc.

Solidificirte Salpetersäure, *Acidum nitricum solidificatum*, wurde von Bivallié gegen Krebsgeschwüre empfohlen. Zu ihrer Bereitung, welche jedoch stets dicht vor der Anwendung geschehen muss, giebt man an einem zugigen Orte einige Charpiebäuschchen in einen durch heisses Wasser zuvor erwärmten Porcellanmörser und betropft die Charpie unter Drücken mit dem warmen Pistill mit einer Salpetersäure von circa 1,35 spec. Gew., welche also hier sehr gut durch doppeltes Scheidewasser ersetzt werden kann, bis eine gallertartige Masse entstanden ist. Diese Masse wird 15 Minuten lang auf dem von einem nassen Tuche eingefassten Krebsgeschwür liegen gelassen, und nach ihrer Beseitigung wird die Wunde mit gesättigter Alaunlösung gewaschen.

Acidum compositum Reitzii, welches äusserlich und innerlich gegen Krebs angewendet wird, bereitet man in folgender Weise; 160,0 Acid nitric., 10,0 Acid. hydrochloric., 10,0 Aether und 7,5 Borax werden in eine sehr geräumige

Flasche gegossen und nach dichtem Verschluss derselben 1—2 Tage bei Seite gestellt, bis sich in der Mischung die chemische Action vollendet hat. Dann giesst man das Gemisch in kleinere Gefässe.

Salpetersäureflecke sind gelb und verschwinden auf der Haut nicht eher, bis sie durch Nachwachsen einer neuen Haut abgestossen werden. Man entfernt sie schneller durch wiederholtes Bereiben mit verdünnter Aetzkalilauge.

Acidum nitricum dilutum.

Verdünnte Salpetersäu e. *Acide azotique dilué. Diluted nitric acid.*

Nimm: reine Salpetersäure und destillirtes Wasser gleiche Theile und mische.

Sie sei eine klare farblose Flüssigkeit von 1,086 bis 1,089 spec. Gew. Man bewahre sie in mit Glasstopfen versehenen Gefässen.

Acidum nitricum fumans.

Rauchende Salpetersäure. Acĭdum nitrĭcum fumans. Acidum nitrōso-nitrĭcum. Spirĭtus Nitri fumans. *Acide azotique fumant.*

Sie sei eine klare, braunrothe, einen erstickenden röthlichen Dampf ausstossende Flüssigkeit von 1,520 bis 1,525 specifischem Gewicht. Mit Wasser stark verdünnt darf sie durch salpetersaures Silber und durch salpetersauren Baryt nur wenig getrübt werden.

Man bewahre sie in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen vorsichtig auf.

Diese rauchende Salpetersäure ist von der officinellen reinen Salpetersäure dadurch unterschieden, dass sie annähernd das einfache Säurehydrat (HO, NO^5 oder NHO_3) ist und sie auch reichlich Untersalpetersäure enthält, welche die Ursache ihrer Farbe und der Farbe ihres Dampfes ist. Früher bereitete man sie durch Destillation von 1 Aeq. Kalisalpeter und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat, bei welchem Verhältniss die Austreibung der ganzen Salpetersäuremenge, wie auch schon oben S. 102 erklärt ist, bei einer weit über 200° hinausgehenden Temperatur stattfindet. Diese hohe Temperatur wirkt zersetzend auf die Salpetersäure und diese zerfällt in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Während der Sauerstoff entweicht, verdichtet sich ein grosser Theil der Untersalpetersäure in dem Destillat, und das Wasser verdünnt das Destillat in der Weise, dass es nie das einfache Säurehydrat ist, welches bei 17,5° ein spec. Gew. von 1,525 hat, sondern stets 5—6 Proc. freies Wasser enthält und desshalb im günstigsten Falle nur ein spec. Gew. von 1,505—1,510 aufweist. Die aus dem Handel bezogene

Säure hat ein noch geringeres spec. Gewicht. Wenn die Pharmakopöe ein spec. Gew. von 1,520—1,525 fordert, so hat sie dies nur bewusstlos gethan und ist dem Gebrauche früherer Pharmakopöen gefolgt, welche diese Zahlen in irgend einem chemischen Werke notirt fanden und im guten Glauben adoptirten. Da es Niemanden einfallen wird, die unangenehme Arbeit der Wägung dieser Säure vorzunehmen, die rauchende Salpetersäure von dem angegebenen spec. Gewicht ihre Schuldigkeit als Beizmittel in ebenso vollem Maasse wie die schwerere Säure beweist, so liegt hier wenig Gewicht auf der in Rede stehenden Forderung der Pharmakopöe.

Darstellung. Die schwierige Verpackung, der gefährliche Transport, theils auch die nicht genügende Concentration und die geringe Reinheit der aus dem Handel bezogenen Säure lassen die Selbstdarstellung der Säure im pharmaceutischen Laboratorium lohnend erscheinen. Man verfahre in folgender Weise;

In eine trockne Tubulatretorte schüttet man 10 Th. getrockneten, grobgepulverten, durch Absieben vom feinen Pulver befreiten Kalisalpeter, mit der Vorsicht, den Retortenschnabel innerhalb nicht zu bestäuben. Hätte eine Bestäubung stattgefunden, so muss man den Staub mit einem Stabe, welcher an einem Ende mit Watte umwickelt ist, wegnehmen. Uebrigens bleibt der Staub in einer völlig trocknen Retorte nicht hängen. Die Retorte legt man in ein Sandbad, wie auch bei Darstellung der reinen Salpetersäure, S. 97, angegeben ist, und übergiesst den Salpeter mit Hilfe eines langröhrigen Trichters mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat, dargestellt durch Mischung aus 6 Th. Englischer und 3 Th. rauchender Schwefelsäure. Im Anfange der Heizung entwickelt sich wie bei der Darstellung der reinen Salpetersäure aus Kalisalpeter, S. 98, ein braunrother Dampf, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend. Unter guter Kühlung der Vorlage destillirt man so lange bei mässiger Feuerung, bis die Farbe des Dampfes ihre Intensität verloren hat und dieser nur schwach gelblich erscheint. Dann legt man eine andere trockne Vorlage an, in welche der Retortenschnabel möglichst tief hineinreicht und fährt in der Destillation fort. Nachdem circa 1½ Th. Säure überdestillirt sind, öffnet man den Tubus der Retorte und wirft 1 bis 2 staubfreie bohnengrosse Holzkohlenstückchen auf die Destillationsmasse, was man z. B. bei einer Menge von 2500 Gm. in Arbeit genommenen Kalisalpeters noch zweimal wiederholt. Die Kohle saugt Salpetersäure auf, diese zersetzend und liefert auf diese Weise eine so reichliche Menge Untersalpetersäure, dass ein stark gefärbtes Destillat gewonnen wird. Man heizt so lange, als Salpetersäuretropfen in ruhigem Tempo aus dem Retortenschnabel abtropfen. Werden die Tropfen seltner, so legt man einen frischen Kolben vor und fängt den Rest besonders auf, denn bei Mangel an Salpetersäure und bei Gegenwart von Kohle wirkt diese auf das Kalibisulfat zersetzend und es geht Schwefligsäure (SO^2) über, welche sich zu Schwefelsäure oxydirt und das Destillat verunreinigt. Auf diese Weise erhält man aus 10 Th. Kalisalpeter 5 Th. rauchende Salpetersäure. Das erste chlorhaltige Destillat lässt sich zur Darstellung des Eisenchlorids verwenden und der Retortenrückstand kann zu Kalisulfat verarbeitet werden (vergl. auch S. 101).

Man hat auch andere Darstellungsweisen empfohlen, wie z. B. die Destillation eines Gemisches von Kalisalpeter, Schwefelsäure, je 100 Th. und 5 Th. Schwefel, oder in Stelle des Schwefels 3—3½ Th. Stärkemehl, oder die Hineinleitung von Untersalpetersäuredampf, aus 1 Th. Stärkemehl und 20 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. entwickelt, in eine Salpetersäure von 1,45—1,50 spec. Gew. Zur Darstellung nach den beiden ersteren Vorschlägen müsste ein fast reiner oder doch ein fast chlorfreier Kalisalpeter verwendet werden, und bei Anwen-

dung von Schwefel ist das Destillat oft nicht frei von Schwefelsäure, was vermuthen lässt, dass bei der Oxydation des Schwefels die zuerst entstehende Schwefligsäure in stärkeren Spuren mit der Untersalpetersäure verdampft.

Eigenschaften der rauchenden Salpetersäure.

Die officinelle rauchende Salpetersäure hat folgende Eigenschaften. Sie bildet je nach der Grösse ihres Gehaltes an Untersalpetersäure eine braunrothe oder orangegelbe klare Flüssigkeit, welche die ätzenden und oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure in hohem Grade besitzt, an der Luft rothgelbe, ätzende, erstickende Dämpfe ausstösst, beim Verdünnen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und unter grünlicher, dann bläulicher Färbung, endlich in eine farblose Flüssigkeit übergeht, auch beim Erwärmen unter Verlust ihres Untersalpetersäuregehalts fast oder ganz farblos wird, stärker erhitzt sich aber, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigt, und mindestens ein spec. Gew. von 1,5 hat. Das spec. Gew. der Säure ist schon oben kritisch beleuchtet.

Prüfung.

Die Pharmakopöe lässt nur eine sehr geringe Verunreinigung mit Chlor und Schwefelsäure zu. Die mit ihrem 20—25fachen Volum destillirtem Wasser verdünnte Säure kann durch Silbernitrat und Barytnitrat opalisirend getrübt werden, darf aber keine Trübung, welche die Flüssigkeit völlig undurchsichtig macht, oder wohl gar einen vollen Niederschlag geben.

Aufbewahrung und Dispensation.

Der Aufbewahrungsort der rauchenden Salpetersäure ist der Keller oder ein anderer kühler Ort geschützt vor Sonnenlicht, neben den anderen Mineralsäuren, welche vorsichtig aufbewahrt werden sollen. Das Gefäss ist eine mit Glasstopfen versehene Flasche, deren Hals und Stopfen mit einer Glaskapsel bedeckt sind. Diese Glaskapseln werden sehr gut durch kleine Trinkgläser mit glattgeschliffenem Rande, welche billig zu kaufen sind, ersetzt. Das früher übliche Umgiessen von Harzcerat- oder Paraffinceratmasse um den Stopfen genügt für einen dichten Verschluss selten und ist bei der Dispensation sehr störend. Das Abwägen und Eingiessen der Säure nehme man, wenn es sein kann, im Freien, auf dem Hofe oder unter einem gutziehenden Rauchfange vor, wo die Dämpfe durch Luftzug schnell fortgeführt werden. Hätte man dennoch von den Dämpfen eingeathmet, so rieche man alsbald am HAGER'schen Olfactorium oder an Ammon, und nehme etwas Weingeist innerlich. In Edinburg büssten zwei Chemiker ihr Leben ein, weil sie wie gewöhnlich unbekannt mit den goldenen Gesundheitsregeln eines Chemikers aus einem zerbrochenen Gefäss auf dem Boden auseinanderfliessende concentrirte Salpetersäure aufgeschöpft, aber sich eines ammoniakalischen Riechmittels nicht bedient hatten. Der Säuredunst war ihnen nämlich gar nicht lästig gefallen. Die Folgen der Vergiftung traten in 12—20 Stunden plötzlich ein und beide Chemiker ereilte ein schneller Tod. Dispensirt wird die rauchende Salpetersäure in Flaschen mit gut schliessenden Glasstopfen, die Flasche aber nur zu 3/4 gefüllt, um den daraus sich anhaltend entwickelnden Gasarten Verdichtungsraum zu gewähren. Von Aerzten wird sie nur noch äusserst selten verschrieben und Handverkaufsartikel ist sie nicht. Wird rauchende Salpetersäure von Schäfern und Viehkurirern gefordert, so giebt man die rohe Salpetersäure.

Anwendung.

Wie schon vorstehend erwähnt ist, wird die rauchende Salpetersäure äusserst selten angewendet und dann nur als Aetzmittel auf Warzen und syphilitischen Geschwüren, wo sie übrigens äusserst schmerzhaft wirkt.

Acidum phosphoricum.

Phosphorsäure. Acĭdum phosphorĭcum. *Acide phosphorique. Phosphoric acid.*

Eine klare, farb- und geruchlose, sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,120 spec. Gew., welches einem Gehalt von zwanzig (20) Proc. Phosphorsäure (PH_3O_4) entspricht.

Mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, soll sie mit salpetersaurem Silber einen weisslichgelben, sowohl in Salpetersäure wie in Salmiakgeist vollständig löslichen Niederschlag geben. Mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt darf sie sich in einem verschlossenen Gefäss nach längerer Zeit nicht trüben. Mit einigen Tropfen einer Lösung übermangansauren Kalis oder einer Indigolösung gefärbt und dann erwärmt darf sie sich weder in dem einen wie in dem anderen Falle entfärben. Die mit Wasser verdünnte Säure werde durch salpetersauren Baryt nicht zu sehr getrübt. In Stelle von

Acidum phosphoricum siccum seu glaciale,

trockner oder eisartiger Phosphorsäure,

wenn diese etwa zur Darstellung einer Pillenmasse verlangt wird, kann die bis auf den fünften Theil ihres Gewichtes eingedampfte Phosphorsäure genommen werden.

Geschichtliches.

Die Entdeckung der Phosphorsäure war am Ende des 17. Jahrh. eine natürliche Folge des im Jahre 1669 entdeckten Phosphors, und scheint BOYLE in damaliger Zeit auch einige ihrer Eigenschaften gekannt zu haben. HOMBERG war die Phosphorsäure (1712) schon bekannter und wollen einige ihn auch als den Entdecker ansehen. MARGGRAF, Director der Hofapotheke in Berlin, war jedoch der erste, welcher sie (1740) direct aus dem Urinsalze, Natronammonphosphat (*sal urīnae natīvum*; *sal microcosmĭcum*), abzuscheiden lehrte. SCHEELE aber erkannte sie (1769) als einen Bestandtheil der Knochen und schied sie daraus noch auf einem umständlichen Wege ab. WIEGLEB, Apotheker in Langensalza, sättigte (1781) die aus den Knochen abgeschiedene Phosphorsäure mit Ammoncarbonat und zersetzte das Ammonphosphat durch Glühen, wobei Ammon sich verflüchtigte und glasige Phosphorsäure zurückblieb. Im ersten Decennium dieses Jahrhunderts war die aus Knochenerde durch Schwefelsäure abgeschiedene Phosphorsäure, welche stets saures Kalkphosphat enthielt, noch officinell, jedoch gaben die Pharmakopöen im folgenden Decennium bereits Vorschriften zur Darstellung der Säure aus Phosphor durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure.

Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur.

Die Phosphorsäure kommt in der Natur nie frei, stets aber an Kalkerde oder Magnesia, mit welchen sie in Wasser schwerlösliche Verbindungen darstellt, gebunden vor. Sie wird daher in Gestalt dieser Phosphate in allen Pflanzenaschen angetroffen, und ist besonders in den Früchten und Samen, sowie in allen Frucht-

säften reichlich enthalten. Im Thierreich ist sie ein Hauptbestandtheil der Knochen, welche bis auf wenige Procent Kalkcarbonat und Leimstoff aus basischem Kalkphosphat bestehen. Sie ist auch im Fleisch und in allen thierischen Flüssigkeiten enthalten.

Im Mineralreich ist sie sehr verbreitet, zunächst als Kalkphosphat, ein Bestandtheil der Ackererde, dann findet man in grossen Ablagerungen Apatit und Phosphorit (Kalkphosphat mit Chlor- oder Fluorcalcium); Sombrerit (Sombreroguano, ein fossiler Guano auf den Antillen, welcher neben Kalkphosphat auch Thonerdephosphat enthält); Koprolithen (fossile Excremente vorweltlicher Landthiere in knolligen Massen); seltner sind Talkapatit (in Sibirien vorkommend, aus Kalk- und Magnesiaphosphat bestehend); Struvit (Ammonmagnesiaphosphat); Wavellit (Thonerdephosphat); Triphyllin (Eisenoxydul-Lithonphosphat); häufig ist das Raseneisenerz oder Wiesenerz (Eisenoxydulphosphat) unter Wiesen und Mooren etc.

Darstellung der Phosphorsäure.

Die Darstellung der Phosphorsäure kann auf verschiedene Weise geschehen; 1) durch Verbrennen des Phosphors in der Luft oder im Sauerstoffgase, indem man wiederholt unter einer mit Wasser abgesperrten Glasglocke oder in einem grossen Glasballon in einem Porcellanschälchen befindlichen Phosphor über Wasser abbrennt. Es entsteht aber hierbei neben Phosphorsäure nicht nur Phosphorigsäure, ein Theil des Phosphors verwandelt sich auch in amorphen oder rothen Phosphor. Das Resultat ist materiell zu ungünstig, als dass man auf diese Weise mit Vortheil Phosphorsäure darstellen könnte. Wird der Phosphor in einer von Feuchtigkeit freien Luft abgebrannt, so setzt sich die Säure wasserfrei (als Phosphorsäureanhydrid) an die Wandung des Gefässes, worin die Verbrennung stattfindet, in schneeähnlichen farblosen Krystallen an.

2) Eine andere Darstellung ist das Zerfliessenlassen des Phosphors an der Luft. In einen Trichter, welcher auf eine Glasflasche gesetzt ist, stellt man 10—12 Cm. lange, offene, unterhalb etwas verengte Glasröhrchen von der Weite, dass man in dieselben entsprechend lange Phosphorstangen einschieben kann, und diese Stangen dann noch von einer Luftschicht umgeben sind. Ueber Trichter und Flasche stellt man eine grosse, oben offene Glasglocke oder eine offene Glasflasche, deren Boden abgesprengt ist. Auf diese Weise findet unter allmählig sich erneuerndem Luftzutritt eine langsame Oxydation des Phosphors statt, die Phosphorstangen sind daher fortwährend mit einem Nebel umgeben und die entstandene Phosphorsäure und Phosphorigsäure, durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft flüssig geworden, tropfen in die Flasche ab. Wenn nach Wochen die Phosphorstangen vollständig verzehrt sind, wird die syrupdicke Säure (phosphatige Säure), welche sich in der Flasche angesammelt hat und ein Gemisch von Phosphorsäure mit Phosphorigsäure ist, mit dem fünften Theil ihres Volums einer concentrirten Salpetersäure (1,45 spec. Gew.) gemischt in einem Porcellancasserol bis zur vollständigen Ueberführung der Phosphorigsäure in Phosphorsäure und auch bis zur vollständigen Austreibung aller Salpetersäure und Stickstoffoxyde erhitzt. Die zurückbleibende Phosphorsäure muss dann in gleicher Weise, wie bei der Darstellungsweise unter 5 von Arsen befreit und in die officinelle Phosphorsäure verwandelt werden. Auf diesem Wege der Darstellung erschliessen sich eben keine Vortheile, denn es giebt in einem Laboratorium nichts Unangenehmeres, als Wochen hindurch auf das Fertigwerden eines Präparats warten zu müssen und die Vorrichtung dazu herumstehen zu sehen, wo dasselbe in einigen Stunden mit geringen Unkosten fertig gestellt werden kann. Das oben erwähnte Arrangement der Phosphorstangen änderte DOEBEREINER dahin ab, dass er dieselben auf einer Schicht nassen

groben Glaspulvers, welches den Boden einer weiten Schale fingerdick bedeckte, unter Vermeidung gegenseitiger Berührung neben einander legen liess und über das Ganze eine offene Glasglocke setzte. Auf diese Weise wurde eine ziemlich Kieselsäure, Ammon, selbst Kali und Natron enthaltende Phosphorsäure gewonnen.

3) Als Nebenprodukt wird Phosphorsäure bei der von M. PETTENKOFER zuerst angegebenen Methode der Jodwasserstoffsäure-Darstellung gewonnen. Da die Nothwendigkeit zur Darstellung dieser Säure nur in den aller seltensten Fällen an den pharmaceutischen Chemiker herantritt, so bietet diese Phosphorsäureerzeugung nur ein theoretisches Interesse. 17 Th. Phosphor werden in einem Becherglase mit kaltem destillirten Wasser bedeckt und dann die Wassermenge durch Zugiessen von heissem Wasser bis auf 420 Th. vermehrt. Alsdann setzt man nach und nach 35 Th. Jod hinzu. Nachdem die anfangs braune Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, giesst man sie in ein anderes Becherglas ab, worin sich 245 Th. Jod befinden, mit der Vorsicht, dass der Phosphor im ersteren Becherglase von wässriger Flüssigkeit stets bedeckt bleibt. Die abgegossene Flüssigkeit enthält nun bereits etwas Jodwasserstoff und hat dadurch die Eigenschaft erlangt, reichlich Jod zu lösen. Hat sie sich nach öfterem Umrühren mit Jod gesättigt, so decanthirt man sie wieder in das Gefäss mit dem Phosphor, rührt zuweilen um, und sobald sie sich wieder farblos zeigt, wiederholt man dieselbe Procedur, bis alles Jod gelöst und in die farblose Jodwasserstoffsäure verwandelt ist. Etwas amorpher Phosphor bleibt zurück. Von der durch Glaspulver filtrirten Flüssigkeit wird die Jodwasserstoffsäure in einer Glasretorte und unter guter Abkühlung der Vorlage abdestillirt und der Retortenrückstand, welcher aus Phosphorsäure und Phosphorigsäure nebst kleinen Mengen Jodwasserstoff besteht, in einer Porcellanschale so lange stark (bis 200°) erhitzt als saure Dämpfe, welche an der Luft Nebel bilden, entweichen. Nach einer Abkühlung bis fast auf 100° setzt man so oft Salpetersäure hinzu und erhitzt so lange, als braunrothe Dämpfe daraus frei werden und bis alle Phosphorigsäure in Phosphorsäure verwandelt ist. Diese ist allerdings rein. Das Resultat besteht aus circa 235 Th. officineller Phosphorsäure, einer zu unbedeutenden Menge gegen die grosse Menge der gesammelten Jodwasserstoffsäure.

Den chemischen Vorgang erklären die folgenden Schemata:

$$\underset{\text{Phosphor}}{P} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Jod}}{3\,J} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Phosphorterjodid}}{PJ^3}$$

$$\underset{\text{Phosphorterjodid}}{PJ^3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Wasser}}{3\,HO} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Phosphorigsäure}}{PO^3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Jodwasserstoff}}{3\,HJ}$$

oder nach der Schreibweise der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Phosphorperjodid}}{PJ^3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Wasser}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\{ O\right)} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Phosphorigsäure}}{\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{3\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\Big\}\right)}$$

4) Die Phosphorsäure, welche sich aus Knochenerde darstellen lässt, ist nie so rein, wie die aus Phosphor bereitete, aber immerhin ein recht billiges Präparat zur Darstellung des Natronphosphats (vrgl. dasselbe). Diese Phosphorsäure nach NEUSTADTL mit Natroncarbonat zu sättigen, dann mit Chlorbaryum als Barytphosphat zu fällen und das Barytphosphat durch Schwefelsäure zu zersetzen, um sie in eine reine Säure zu verwandeln, ergiebt gegenüber dem geringen Werthe des Phosphors eine theure Phosphorsäure. Diese Reinigung ist im Reagirglase sehr leicht ausführbar, für die pharmaceutische Praxis jedoch, überhaupt für die Darstellung der reinen Phosphorsäure im grösseren Maassstabe eine sehr beschwerliche Aufgabe, welche keine Vortheile in Aussicht stellt.

5) Die Darstellung der Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure ist die einfachste, kürzeste und auch bei dem geringen

Einkaufspreise des Phosphors die billigste. Sie besteht darin, Phosphor unter Anwendung einer mässigen Wärme mittelst einer nicht concentrirten Salpetersäure zu oxydiren und in Phosphorsäure zu verwandeln und diese dann durch Erhitzen von unzersetzter Salpetersäure und anhängenden Stickstoffoxyden zu befreien. Dieser Oxydationsprocess bietet nicht die geringste Gefahr weder für den Apparat, worin er vorgenommen wird, noch für den Arbeiter, wenn die Salpetersäure nicht viel concentrirter ist als die reine officinelle, und er in einer Retorte mit Vorlage, nicht aber im offenen Kolben oder wohl gar über freiem Feuer zur Ausführung kommt. Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,35 bis 1,5 spec. Gewicht ist der Oxydationsprocess allerdings ein sehr heftiger und sehr leicht für Apparat und Arbeiter gefährlicher. Wird der Phosphor mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so findet sich erst nach längerer Berührung die chemische Thätigkeit ein, steigert sich aber alsdann in Folge der gleichzeitig sich mehrenden Wärme sehr bald zu einer Heftigkeit, dass der geschmolzene Phosphor von den entwickelten Stickstoffoxydgasen an die Oberfläche der Säure gerissen sich hier entzündet, und in rasender Schnelligkeit herumwirbelt. Die Oxydation erzeugt eine solche Hitze, dass endlich der Phosphor brennend von den stürmisch entwickelten Gasen mit aller Vehemenz aus dem Gefäss herausgeschleudert wird.

Bei der Behandlung des Phosphors mit einer Salpetersäure von circa 25—26 Säureanhydridgehalt tritt diese Heftigkeit der Reaction nie ein. Uebergiesst man Phosphor mit dieser Säure, so findet bei mittlerer oder gewöhnlicher Temperatur anfangs keine Reaction statt, und erst unter Vermittelung der Wärme, bei welcher der Phosphor schmilzt, sieht man an dessen Oberfläche eine Entwickelung von Gasbläschen, welche in der Salpetersäure emporsteigen und an die Luft tretend einen bräunlichrothen Dampf bilden. Es entzieht der Phosphor nämlich der Salpetersäure einen Theil Sauerstoff, sie zu Stickoxyd reducirend, welches gasig entweicht und an die Luft tretend sich zu Untersalpetersäure, welche einen braunrothen Dampf bildet, höher oxydirt. Der Phosphor oxydirt sich zunächst zu Phosphorigsäure und diese zu Phosphorsäure. In der mehr als 70° heissen Flüssigkeit werden von dem Stickstoffoxyd und der Untersalpetersäure nicht nur Salpetersäuredämpfe sondern auch Phosphordampf mit fortgerissen. Wenn man diesen Dampf in einer gut abgekühlten Vorlage sammelt, so findet man das Destillat zusammengesetzt aus Wasser, Salpetersäure und geringeren Mengen Untersalpetersäure, Phosphorigsäure und darin herumschwimmenden Phosphortröpfchen. Jener Dampf ist also für die Lungen ein Gift, und lässt man ihn in die Luft gehen, so repräsentirt er einen Materialverlust. Aus denselben Gründen ist eine früher viel befolgte und sogar noch heut von alten Pharmaceuten empfohlene Methode der Phosphorsäure-Darstellung, Phosphor in der Salpetersäure in einem offenen Kolben zu oxydiren, zu verwerfen.

Die vorerwähnten chemischen Vorgänge erklären folgende Schemata:

Phosphor		Salpetersäure		Phosphorigsäure		Stickstoffoxyd
P	und	NO^5	geben	PO^3	und	NO^2

Phosphorigsäure		Salpetersäure		Phosphorsäure		Stickstoffoxyd
$3\,PO^3$	und	$2\,NO^5$	geben	$3\,PO^5$	und	$2\,NO^2$

Stickstoffoxyd		Luftsauerstoff		Untersalpetersäure
NO^2	und	$2\,O$	geben	NO^4

Oder nach den Ansichten der modernen Chemie:

Phosphor		Salpetersäure		Wasser		Phosphorigsäure		Stickstoffoxyd
$2\,P$	u.	$2\left(\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \Big)$	+	$2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \Big)$	geb.	$2\left(\begin{matrix} PO\,H'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big)$	u.	$2\,NO$

$$\underset{\text{Phosphorigsäure}}{6\left(\begin{matrix}POH''\\H^2\end{matrix}\Big\}O_2\right)}\ \text{u.}\ \underset{\text{Salpetersäure}}{4\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}\ \text{geb.}\ \underset{\text{Phosphorsäure}}{6\left(\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3\right)}\ \text{u.}\ \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{4\,NO}\ \text{u.}\ \underset{\text{Wasser}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

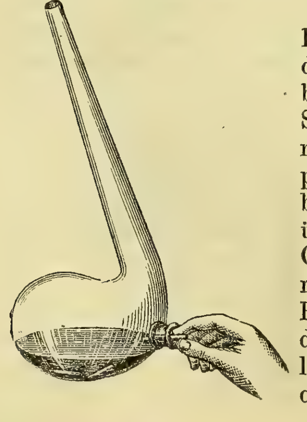
$$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}\ \text{geben}\ \underset{\text{Untersalpetersäureanhydrid}}{NO_2}$$

Wenn man sich den Oxydationsprocess abgekürzt vorstellt und auf das Schema: — 3 P und 5 NO^5 geben 3 PO^5 und 5 NO^2 — bezieht, so sind auf 10 Th. Phosphor 111,2 Th. der officinellen Salpetersäure mit 30 Proc. Säurehydratgehalt (oder NO^5, HO + 16,33 Aq. = 210) erforderlich, denn

$$\underset{3\,P}{3 \times 31{,}5} : \underset{5\,(NO^5,\,HO + 16{,}33\,Aq)}{5 \times 210} = \underset{\text{Phosphor}}{10} : \underset{\text{off. Salpetersäure.}}{x\ (= 111{,}2).}$$

Da ein Theil Salpetersäure verdampft und auch gegen das Ende der Reaction die Säure eine starke Verdünnung erleidet, eine stark verdünnte Salpetersäure aber selbst in der Wärme sehr wenig auf Phosphor oxydirend einwirkt, so ist nur bei Anwendung von circa 140 Th. der officinellen Salpetersäure die völlige Oxydation und Lösung von 10 Th. Phosphor möglich.

Mit diesen vorangeschickten theoretischen und praktischen Notizen ist der Weg angedeutet, auf welchem die Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure leicht und gefahrlos erreicht wird. Dann ist aber auch ein Phosphor zu wählen, welcher nicht zu sehr mit Schwefel verunreinigt ist, im anderen Falle resultirt eine schwefelsäurehaltige Phosphorsäure. Die Pharmakopöe erlaubt nur Spuren Schwefelsäure. Ein Phosphor, der bei mittlerer Temperatur (17,5° circa) sich beim Zerschneiden mit einer Papierscheere brüchig statt zähe erweist, ist auch stark schwefelhaltig. Wäre man genöthigt einen schwefelhaltigen Phosphor zu verwenden, so ist es dann zweckmässig, statt 10 Th. Phosphor 12—13 Th. zu nehmen und bei der Digestion in Salpetersäure eine entsprechende Menge als Rückstand und unoxydirt zu lassen. Ferner ist auf metallische Verunreinigungen, wie Eisen, Zinn, Kupfer, zu achten, womit der Phosphor zuweilen bedeckt ist, da er in metallenen Behältern in den Handel gebracht wird. Ein solcher Phosphor giebt sich durch eine braune oder schwärzliche äussere Bedeckung zu erkennen. Er wird dann in Wasser, dem man 10—15 Proc. reiner officineller Salzsäure zugesetzt hat, einen Tag hindurch macerirt. Sollte er dadurch die dunkle Farbe noch nicht verloren haben, so muss man ihn in einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und reiner Salpetersäure einen Tag hindurch maceriren und, wenn auch dies nicht zum Ziele führt, in derselben Säuremischung umschmelzen.



Den Phosphor giebt man in eine Tubulatretorte. Da die durch den Tubus geworfenen Phosphorstangen den Retortenboden sicher zertrümmern würden, so beschickt man die Retorte erst mit einem Theil der Salpetersäure, stellt sie den Schnabel nach oben gerichtet auf einen Strohkranz und schiebt die Phosphorstückchen behutsam durch den Tubus, wie dies beistehende Abbildung angiebt. Die Retorte wird bis über ein Drittel oder höchstens bis zur Hälfte ihrer Capacität angefüllt, und in ein Sandbad (Sandkapelle) mit einer daumdicken Sandschicht als Unterlage des Retortenbodens eingelegt. In den Sand, womit man die Retorte umschichtet, senkt man ein Thermometer, legt an die Retorte einen Kolben als Vorlage, jedoch ohne Lutirung, und beginnt mit der Heizung der

Kapelle. Anfangs genügt eine Heizung, welche den Inhalt der Retorte bis auf circa 60° erwärmt. Sobald der Phosphor geschmolzen ist, erfolgt auch die Oxydation; die Retorte füllt sich mit einem undurchsichtigen gelbrothen Dampfe, welcher in die Vorlage überfliesst, sich hier zum Theil verdichtet, zum geringeren Theil aus der Fuge zwischen Kolbenhals und Retortenschnabel ausfliesst und wegen seiner Schwere auf den Boden niedersinkt. Bei geöffneter Thür und geöffneten Zugthüren der übrigen Feuerungen des Laboratoriums schwindet er schnell und fällt in keiner Weise dem Arbeiter lästig. Die Feuerung unter der Kapelle unterhält man nur schwach, so dass das Thermometer circa 70° zeigt. Die Wärme, welche aus der Oxydation des Phosphors hervorgeht, tritt auch noch hinzu und erhält den Retorteninhalt um einige Grade wärmer, als das Thermometer angiebt. Diese Temperatur genügt für den ersten Abschnitt der Operation, bis sich in der Vorlage ungefähr $^1/_5$ von der Menge der in die Retorte gegebenen Salpetersäure angesammelt hat. Man öffnet dann den Tubus der Retorte, setzt einen Glastrichter auf und giesst den Inhalt der Vorlage in die Retorte zurück. Nun ist die Salpetersäure schon soweit verdünnt, dass eine Steigerung der Temperatur nöthig wird. Man vermehrt also, nachdem die Vorlage wieder angelegt ist, die Wärme bis auf 80—90°. Wenn wiederum $^1/_5$ Flüssigkeit überdestillirt ist, giesst man dieselbe in die Retorte zurück und steigert die Digestionswärme auf circa 100°. Nachdem endlich zum dritten Male $^1/_5$ übergegangen, giesst man nochmals zurück und erhitzt weiter, wobei selbst ein Sieden des Retorteninhaltes nichts Gefährliches bietet, bis der Phosphor ganz oder bis auf einen geringen Rückstand gelöst ist. Was nun in der Vorlage angesammelt ist, giesst man an einen Ort, wo die darin enthaltenen Phosphortröpfchen keinen Schaden verursachen können.

Wie aus der Anweisung hervorgeht, so könnte die Oxydation des Phosphors auch in der Wärme des Wasserbades vorgenommen werden, jedoch die dabei entwickelten giftigen und metallätzenden Dämpfe verbieten von selbst die Benutzung des Dampfapparates. Es müsste also ein Wasserbad improvisirt werden, und dass die Einsetzung und Stellung einer Retorte in ein Wasserbad dieser Art viel Beschwerliches mit sich bringt und eine weit geringere Sicherheit für den Retortenapparat bietet als ein Kapellensandbad, weiss der in solchen Arbeiten Erfahrene nur zu gut. Eine Gefahr aus einer etwas stärkeren Heizung der Kapelle, als wie angegeben ist, liegt nicht vor und ist sie nur in sofern vorausgesetzt, als im Anfange der Oxydation Phosphortropfen an die Oberfläche der Salpetersäure gerissen werden, dieselben sich hier entzünden und dadurch der Retorte Gefahr bringen könnten. Ein in dieser Beziehung angestellter Versuch erfüllte diese Voraussicht keineswegs, es erschien nur eine Abkühlung der Vorlage nothwendig, welche bei der mit Vorsicht geleiteten Digestion gerade kein Erforderniss ist.

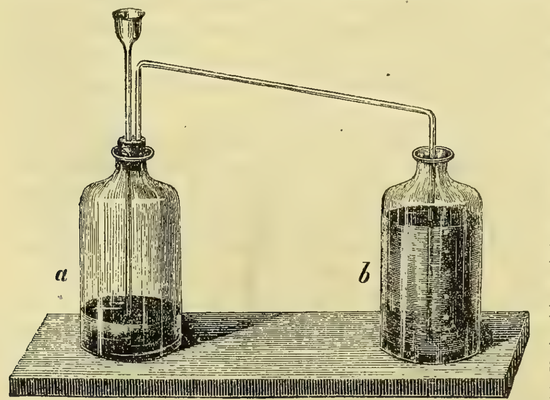
Nach vollendeter Digestion lässt man den Apparat erkalten und giesst den Retorteninhalt, welcher aus Phosphorsäure, Phosphorigsäure, Salpetersäure und Wasser besteht, in eine porcellanene Schale, wobei man die Retorte mit etwas Salpetersäure nachspült. Einen etwa vorhandenen Phosphorrest fügt man dem Phosphorvorrath hinzu, um ihn gelegentlich zur Phosphorbreibereitung zu verwenden. Die Porcellanschale füllt man nicht über $^2/_3$ ihres Rauminhaltes an, stellt sie unter einem gut ziehenden Schornsteine oder im Freien auf einen Windofen, heizt sie allmählig an, und erhitzt dann so lange, bis unter bisweiligem Umrühren mit einem gläsernen oder porcellanenen Stabe die Verdampfung circa auf ein halbes Volum vorgeschritten ist und dann auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure keine gelbroth gefärbten Bläschen an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen oder hier sich gelbrothe Dämpfe entwickeln, und bis end-

lich ein der Schale genäherter, mit Aetzammon benetzter Glasstab aufhört, sich mit weissen Nebeln zu umgeben, also bis der letzte Salpetersäurerest verflüchtigt ist. Wenn während des Abdampfens die Flüssigkeit einen gewissen Grad der Concentration und der Hitze erlangt hat, tritt gewöhnlich ein Moment ein, wo ein plötzliches Aufschäumen stattfindet, welches in einer Wechselwirkung zwischen vorhandener Phosphorigsäure und einem Salpetersäurerest seine Erklärung findet. Die concentrirte Phosphorigsäure bethätigt nämlich stark erhitzt ihre desoxydirende Wirkung auf die Salpetersäure, welche noch als Rest gegenwärtig ist, und geht sogar so weit, dass aus gegenwärtiger Arsensäure und Arsenigsäure (Phosphor ist gewöhnlich arsenhaltig) metallisches Arsen in braunschwarzen Partikeln abgeschieden wird. Diese dunkelen Partikel bedecken dann die Wandung der Porcellanschale. Jenes bemerkte plötzliche Aufschäumen mahnt zur Vorsicht, dass die durch Abdampfen concentrirte Flüssigkeit nicht mehr als $^1/_3$ des Raumes der Porcellanschale ausfülle. Wäre nach diesem Aufschäumen noch Phosphorigsäure in der Flüssigkeit vorhanden, so tritt bei weiterer stärkerer Erhitzung eine zweite auffallende Reaction ein, indem die Phosphorigsäure unter Beihülfe von Wasserbestandtheilen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, welches letztere an die Luft tretend in Flämmchen verbrennt, zerfällt. Diese Reaction ist jedoch nicht zu erwarten, wenn beim Abdampfen hin und wieder etwas Salpetersäure zugetröpfelt wurde.

Das vorerwähnte Erhitzen und Abdampfen und die damit verknüpften Operationen sind ein wesentlicher Theil der Phosphorsäuredarstellung, denn sie haben den Zweck, sowohl alle Salpetersäure zu beseitigen, als auch die noch vorhandene Phosphorigsäure, welche eine giftige Substanz ist, in Phosphorsäure umzuwandeln. Durch die vorhin erwähnte Arsenreaction werden die giftigen Oxyde dieses Metalls übrigens nie vollständig beseitigt.

Da erhitzte Phosphorsäure in concentrirter Form Glas stark angreift und sich mit den Bestandtheilen des Glases verunreinigt, so darf das vorerwähnte Abdampfen nicht in der Glasretorte, sondern muss in einem Gefäss von echtem Porcellan mit unversehrter Feldspathglasur vorgenommen werden. RIECKHER fand im Widerspruch zu meinen Erfahrungen, dass Böhmisches Glas hier weit weniger angegriffen wird als Porcellan.

Nach dem Erkalten wird behufs der Beseitigung von Arsenoxyden die syrupdicke Phosphorsäure in eine geräumige Flasche gegossen, die Porcellanschale mit etwas destillirtem Wasser nachgespült, nun die Säure nach und nach mit annähernd der 4fachen Menge heissem destillirten Wasser verdünnt und in dieselbe Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie mit diesem Gase gesättigt ist. Das Gas aus 2—3 Th. Schwefeleisen, übergossen mit 24—25 Th. einer mit der 5fachen Menge Wasser verdünnten Englischen Schwefelsäure reicht aus, wenn 10 Th. Phosphor in Arbeit genommen wurden. Das in die Flasche *a* eingeschüttete Schwefeleisen wird nur nach und nach mit der verdünnten Schwefelsäure übergossen, um eine allmälige und nicht zu stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung zu bewirken. Tritt dieses Gas in die heisse



verdünnte Phosphorsäure ein, so scheidet das vorhandene Arsen alsbald als Schwefelarsen aus, in der kalten Flüssigkeit dagegen findet dieser Process nur allmälig statt. In diesem Falle stellt man sie mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt in einer verkorkten Flasche 24—48 Stunden bei Seite, man muss aber, sollte nach dieser Zeit der Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verschwunden sein, nochmals mit Schwefelwasserstoff sättigen und wiederum 2 Tage bei Seite stellen, um auch sicher alles Arsen aus gegenwärtiger Arsensäure auszufällen. Kürzer vollzieht sich jedenfalls die Schwefelarsenfällung, wenn man den Schwefelwasserstoff in die (70—80°) heisse Flüssigkeit leitet. Endlich giebt man die Flüssigkeit in einen Stehkolben, den man in ein Sandbad gestellt hat, und erhitzt so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden oder ein auf die Mündung des Kolbens gelegtes, mit Bleiessig betropftes Stück Fliesspapier nicht mehr geschwärzt wird. Nach dem Erkalten wird die Säure durch ein (eisenfreies) Filtrirpapier gegossen und auf diese Weise von dem abgeschiedenen Schwefelarsen und Schwefel befreit.

Wäre die Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas erfolglos gewesen, so muss sie bei einer neuen Darstellung der Phosphorsäure aus demselben Phosphorvorrathe dennoch wiederholt werden, weil es nicht ungewöhnlich ist, eine Phosphorstange arsenfrei, die danebenliegende aber arsenhaltig anzutreffen.

Stellung der Phosphorsäure auf das spec. Gew. von 1,120.

Die filtrirte Phosphorsäure ist nun endlich auf das vorgeschriebene specifische Gewicht von 1,120 oder einen Gehalt von 20 Proc. Phosphorsäure (PH_3O_4 od. $3HO, PO^5$) oder von 14,518 Proc. Phosphorsäureanhydrid zu stellen. Gesetzt, man hätte aus circa 65 Gm. verwendetem Phosphor nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff 800 Gm. Flüssigkeit von 1,145 spec. Gew. oder einem Gehalt von 17,5 Proc. Phosphorsäureanhydrid, wie dies die weiter unten folgende Gehaltstabelle angiebt, gesammelt, so sind diese 800 Gm. noch mit 164,3 Gm. destillirtem Wasser zu verdünnen, denn:

$$14{,}518 : 17{,}5 = 800 : x\ (= 964{,}3)$$

Reinigung einer gefärbten Säure.

Bei nicht genügend sorgsamer Bereitung kommt es vor, dass die filtrirte Phosphorsäure nicht ganz farblos erscheint. Ist das Färbende organischer Natur, so dampft man die Säure zur Syrupdicke ein, versetzt mit etwas reiner Salpetersäure und erhitzt weiter bis zur völligen Verdampfung der Salpetersäure. Ist der färbende Stoff Eisenoxyd, so ist dessen Entfernung sehr schwierig und kann sie bis auf geringe Spuren dadurch ermöglicht werden, dass man die verdünnte Säure eine Woche hindurch mit thierischer Kohle, welche durch Salzsäure gut gereinigt ist, digerirt.

Die Darstellung der Phosphorsäure im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht ohne Vortheil, zumalen wenn man dazu eine selbst bereitete reine Salpetersäure zu verwenden hat.

Eigenschaften der reinen offic. Phosphorsäure.

Die reine officinelle Phosphorsäure hat folgende **Eigenschaften**. Sie ist eine klare, sowohl farblose, als auch geruchlose, nicht ätzende, stark und rein sauer schmeckende Flüssigkeit, bei 15° von 1,120 spec. Gew., bei 21° von 1,118 spec. Gew. Mit Natroncarbonatlösung neutralisirt giebt sie auf Zusatz von Silbernitrat einen gelben Niederschlag, welcher von Salpetersäure farblos gelöst wird.

Chemie der Phosphorsäure und Phosphorigsäure.

Die **Phosphorigsäure** oder **phosphorige Säure**, welche bei der Darstellung der Phosphorsäure nicht zu übergehen ist, bildet sich überhaupt bei einer langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft. Der Dampf, womit sich

der an der Luft liegende Phosphor umgiebt, ist Phosphorigsäure. Man erhält sie wasserfrei beim Hinüberleiten von Luft über Phosphor bei circa 20—25° C., das Hydrat (PO^3, 3 HO) aber durch Zersetzung des Phosphorchlorürs mit Wasser.

Phosphorchlorür		Wasser		Phosphorigsäurehydrat		Chlorwasserstoffsäure
PCl^3	und	6 HO	geben	$PO^3, 3\,HO$	und	3 H Cl

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

Phosphorprotochlorid		Wasser		Phosphorigsäure		Chlorwasserstoffsäure
PCl_3	und	$3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$	geben	$\left.\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	und	$3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$

Da die Phosphorigsäure nur 2 Atome ihres typischen Wasserstoffs gegen Metall austauscht, so hat man ihr die Formel

$$\left.\begin{matrix}POH''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad PO'''\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

gegeben. Bei einer Hitze von ungefähr 250° zerfällt die Phosphorigsäure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Phosphorigsäure		Wasser		Phosphorwasserstoff		Phosphorsäure
$4\,PO^3$	und	3 HO	geben	PH^3	und	$3\,PO^5$

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

Phosphorigsäure		Phosphorwasserstoff		Phosphorsäure
$4\left(\left.\begin{matrix}POH''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$	zerfallen in	$\left.\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\right\}$	und	$3\left(\left.\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)$

Dieser Process kann beim Abdampfen einer Säure vorkommen, welche aus Phosphor und einer unzureichenden Menge Salpetersäure resultirte.

Die Phosphorsäure entsteht durch Verbrennen des Phosphors an der Luft oder im Sauerstoffgase, durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure und durch Zersetzung des Phosphorchlorids mittelst Wassers.

Phosphorchlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoffsäure
PCl^5	und	8 HO	geben	$PO^5, 3\,HO$	und	5 H Cl

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

Phosphorperchlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoffsäure.
PCl^5	und	$4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	geben	$\left.\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	und	$5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$

Beim Verbrennen des Phosphors im trocknen Luft- oder Sauerstoffstrome entsteht Phosphorsäureanhydrid (PO^5 oder P_2O_5) in Gestalt eines weissen, hygroskopischen, flockigen, geruchlosen Pulvers.

Die Phosphorsäure hat die interessante Eigenthümlichkeit, unter gewissen Umständen in mehrere isomere Modificationen überzugehen, von denen im Folgenden die drei wichtigsten und am besten studirten Erwähnung finden sollen. Das isomerische Verhalten dieser Modificationen documentirt sich durch die verschiedenen Mengen Base, mit welchen sie normale Salzverbindungen darstellen. Jene drei Modificationen werden auch durch Vorsetzen der Buchstaben *a*, *b* und *c* unterschieden,

Die *a*Phosphorsäure, Metaphosphorsäure, einbasische Phosphorsäure, Phosphorsäuremonohydrat, entsteht beim Auflösen des Anhydrids in Wasser oder durch Glühen der beiden folgenden Phosphorsäuremodificationen. Sie bildet eine farblose eis- oder glasähnliche Masse von saurer Reaction, in Wasser klar löslich, in welcher Lösung sie nach einiger Zeit von selbst in die *c*Phosphorsäure oder die gewöhnliche Phosphorsäure übergeht. Ihre frische Lösung coagulirt Eiweiss und erzeugt mit Barytwasser einen weissen Niederschlag. Die Lösungen ihrer

Salze geben mit Silbernitratlösung eine weisse Fällung. Ihre Formel ist HO, PO^5 und ihre Salze enthalten nur 1 Aeq. Base. Die moderne Chemie betrachtet diese Modification als erstes (ersten) Anhydrid des Phosphorsäureanhydrids (P_2O_5 od. $\left.\begin{matrix} PO''' \\ PO''' \end{matrix}\right\} O_3''$). Die typische Formel der Metaphosphorsäure ist $\left.\begin{matrix} (PO'''O) \\ H \end{matrix}\right\} O$ oder $PO''' \left\{\begin{matrix} O'' \\ OH. \end{matrix}\right.$

Die *b* Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, zweibasische Phosphorsäure, Phosphorsäurebishydrat, entsteht beim Erhitzen der *c* Phosphorsäure bis zu einer Temperatur von 215°. Sie bildet ebenfalls eine glasähnliche Masse, deren Lösung in Wasser aber weder durch Eiweiss noch durch Barytwasser gefällt wird. Die Lösungen ihrer Salze werden durch Silbernitratlösung weiss gefällt. Ihre Formel ist $2HO, PO^5$ und ihre Salze enthalten 2 Aeq. Base oder 1 Aeq. Base und 1 Aeq. basisches Wasser. Die moderne Chemie giebt ihr die empirische Formel $P_2H_4O_7$ und dieser entsprechend die rationelle Formel

Pyrophosphorsäure oder Diphosphorsäure

$$\begin{matrix} & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \\ PO''' & \\ & O \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Natriumpyrophosphat.

$$\begin{matrix} & \left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right. \\ PO''' & \\ & O \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Die *c* Phosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure, dreibasische Phosphorsäure, Phosphorsäureterhydrat, von den Gelehrten der Pharmacopoea Austriaca Orthophosphorsäure genannt, entsteht bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure oder beim Kochen der Lösungen der vorbemerkten Phosphorsäuremodificationen. Sie bildet eine farblose, klare, syrupdicke, geruchlose, saure Flüssigkeit, welche in der Ruhe in 4- und 6seitigen geschobenen Säulen krystallisirt. Ihre wässrige Lösung wird weder durch Eiweiss noch durch Barytwasser gefällt. Die Lösungen ihrer Salze werden durch Silbernitratlösung gelb gefällt. Ihre Salze enthalten 3 Aeq. Base oder 2 Aeq. Base und 1 Aeq. basisches Wasser oder 1 Aeq. Base und 2 Aeq. basisches Wasser. Ihre Formel ist $3HO, PO^5$. Die moderne Chemie giebt ihr die empirische Formel PH_3O_4 und die rationelle Formel:

Phosphorsäure

$$\left.\begin{matrix} PO''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \quad \text{oder} \quad PO''' \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

offic. Natriumphosphat.

$$PO''' \left\{\begin{matrix} OH \\ ONa \\ ONa \end{matrix}\right. + 12\,aq.$$

Die Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure mit 2 Aeq. fixer Base gehen beim Glühen in Pyrophosphate, die mit 1 Aeq. Base beim Glühen in Metaphosphate über.

TABELLE

des Gehalts der wasserhaltigen Phosphorsäure an wasserfreier Säure (= PO^5) und Säurehydrat ($3 HO, PO^5$ oder PH_3O_4) bei verschiedenem specifischen Gewicht. Temp. 17,5.

Proc. PO^5	Proc. $3 HO, PO^5$	Spec. Gewicht.	Proc. PO^5	Proc. $3 HO, PO^5$	Spec. Gewicht.	Proc. PO^5	Proc. $3 HO, PO^5$	Spec. Gewicht.
68	93.67	1.809	46	63.37	1.462	24	33.06	1.208
67.5	92.99	1.800	45.5	62.68	1.455	23.5	32.37	1.203
67	92.30	1.792	45	61.99	1.448	23	31.68	1.198
66.5	91.61	1.783	44.5	61.30	1.441	22.5	30.99	1.193
66	90.92	1.775	44	60.61	1.435	22	30.31	1.188
65.5	90.23	1.766	43.5	59.92	1.428	21.5	29.62	1.183
65	89.54	1.758	43	59.23	1.422	21	28.93	1.178
64.5	88.85	1.750	42.5	58.55	1.415	20.5	28.24	1.174
64	88.16	1.741	42	57.86	1.409	20	27.55	1.169
63.5	87.48	1.733	41.5	57.17	1.402	19.5	26.86	1.164
63	86.79	1.725	41	56.48	1.396	19	26.17	1.159
62.5	86.10	1.717	40.5	55.79	1.389	18.5	25.48	1.155
62	85.41	1.709	40	55.10	1.383	18	24.80	1.150
61.5	84.72	1.701	39.5	54.41	1.377	17.5	24.11	1.145
61	84.03	1.693	39	53.72	1.371	17	23.42	1.140
60.5	83.34	1.685	38.5	53.04	1.365	16.5	22.73	1.135
60	82.65	1.677	38	52.35	1.359	16	22.04	1.130
59.5	81.97	1.669	37.5	51.66	1.354	15.5	21.35	1.126
59	81.28	1.661	37	50.97	1.348	15	20.66	1.122
58.5	80.59	1.653	36.5	50.28	1.342	14.5	19.97	1.118
58	79.90	1.645	36	49.59	1.336	14	19.28	1.113
57.5	79.21	1.637	35.5	48.90	1.330	13.5	18.60	1.109
57	78.52	1.629	35	48.21	1.325	13	17.91	1.104
56.5	77.83	1.621	34.5	47.52	1.319	12.5	17.22	1.100
56	77.14	1.613	34	46.84	1.314	12	16.53	1.096
55.5	76.45	1.605	33.5	46.15	1.308	11.5	15.84	1.091
55	75.77	1.597	33	45.46	1.303	11	15.15	1.087
54.5	75.08	1.589	32.5	44.77	1.298	10.5	14.46	1.083
54	74.39	1.581	32	44.08	1.292	10	13.77	1.079
53.5	73.70	1.574	31.5	43.39	1.287	9.5	13.09	1.074
53	73.01	1.566	31	42.70	1.281	9	12.40	1.070
52.5	72.32	1.559	30.5	42.01	1.276	8.5	11.71	1.066
52	71.63	1.551	30	41.33	1.271	8	11.02	1.062
51.5	70.94	1.543	29.5	40.64	1.265	7.5	10.33	1.058
51	70.26	1.536	29	39.95	1.260	7	9.64	1.053
50.5	69.57	1.528	28.5	39.26	1.255	6.5	8.95	1.049
50	68.88	1.521	28	38.57	1.249	6	8.26	1.045
49.5	68.19	1.513	27.5	37.88	1.244	5.5	7.57	1.041
49	67.50	1.505	27	37.19	1.239	5	6.89	1.037
48.5	66.81	1.498	26.5	36.50	1.233	4.5	6.20	1.033
48	66.12	1.491	26	35.82	1.228	4	5.51	1.029
47.5	65.43	1.484	25.5	35.13	1.223	3.5	4.82	1.025
47	64.75	1.476	25	34.44	1.218	3	4.13	1.021
46.5	64.06	1.469	24.5	33.75	1.213	2.5	3.44	1.017

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Phosphorsäure

mit 56 bis 68	Proc. PO^5	ungefähr um	0,001
„ 46 — 55	„	„ „	0,00082
„ 36 — 45	„	„ „	0,00068
„ 26 — 35	„	„ „	0,00052
„ 15 — 25	„	„ „	0,0004
„ 10 — 14	„	„ „	0,00035.

Prüfung der Phosphorsäure.

Die Prüfung der Phosphorsäure nach der Pharmakopöe erstreckt sich

1) auf die Identität der Säure. Wie oben S. 117 erwähnt ist, erzeugt Silberlösung in Salzlösungen der *c* Phosphorsäure einen gelben Niederschlag ($3AgO, PO^5$). Dass derselbe, wäre er auch nicht Phosphat, in Aetzammon löslich sein wird, ist zu erwarten. Vielleicht hatte man bei dieser Angabe eine Verunreinigung mit Jod im Sinne, welches allerdings durch Verwendung einer jodsäurehaltigen Salpetersäure und durch Schwefelwasserstoff aus der Jodsäure abgeschieden als Verunreinigung vorkommen könnte. Jodsilber ist nämlich nicht in Aetzammon, auch nicht in Salpetersäure löslich.

2) auf Arsen (Arsenigsäure oder Arsensäure), auch auf Kupfer, Zinn, Blei, mit Hilfe des Schwefelwasserstoffs. Warum man hier nicht der BETTENDORF'schen Methode des Arsennachweises den Vorzug gab, ist nicht gut einzusehen. Ueber den Nachweis des Arsens und auch der Phosphorigsäure in der Phosphorsäure nach der HAGER'schen Methode soll weiter unten das Nähere mitgetheilt werden. Will der Revisor mit Schwefelwasserstoff Arsen nachweisen und beliebt es ihm nicht, die Säure mit Schwefelwasserstoff zu schwängern und sie dann in einem verschlossenen Glase (wegen der nur allmälig stattfindenden Bildung des Schwefelarsens aus Arsensäure) 15—30 Stunden bei Seite zu stellen, so kann er circa 10 CC. der Säure in einem Reagircylinder mit etwas reiner Salzsäure versetzen, dann fast kochend heiss machen und mit einem doppelten Volum Schwefelwasserstoffwasser versetzen. Bei Gegenwart von Arsen erfolgt alsbald oder doch im Verlaufe einer Stunde die Abscheidung von gelben Schwefelarsenflocken. Man hüte sich, etwa abgeschiedenen Schwefel für Schwefelarsen zu halten.

3) auf Phosphorigsäure mittelst weniger Tropfen Kalihypermanganatlösung unter Erwärmen. Die Phosphorigsäure wirkt in der Wärme reducirend und entfärbend auf Kalihypermanganat. Man kann sich als Reagens auf diese Säure auch einer Quecksilberchloridlösung bedienen. Beim Erwärmen würde sich dann Quecksilberchlorür abscheiden und die Flüssigkeit trüben. Etwa gegenwärtige Arsenigsäure wirkt auf Kalihypermanganat gleichfalls reducirend.

4) auf Salpetersäure mittelst weniger Tropfen Indigolösung unter Erwärmen. Durch gegenwärtige Salpetersäure findet Zerstörung der blauen Farbe statt. Die Reaction findet prompter statt, wenn man der blauen Mischung etwas reine conc. Schwefelsäure zusetzt.

5) auf Schwefelsäure, deren Gegenwart in Spuren zugelassen wird. Oft war der Phosphor, woraus die Säure bereitet wurde, etwas schwefelhaltig, es kommt aber auch eine Spur Schwefelsäure durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die Phosphorsäure, wenn diese Arsensäure enthielt.

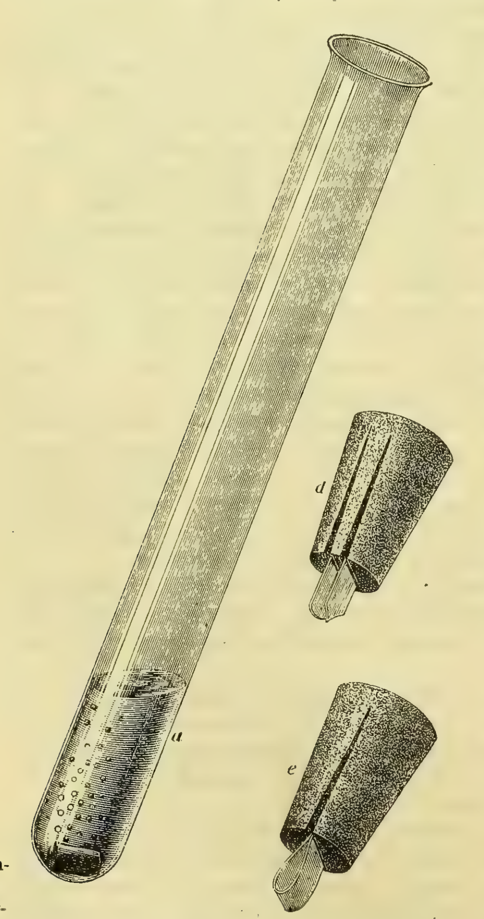
Die Prüfung wird vervollständigt durch Nachweis

6) fixer Bestandtheile. Man verdampft 2—3 Tropfen durch Glühen auf Platinblech. Sollte eine unbedeutende Spur eines Anfluges zurückbleiben, so ist dies kein Grund, die Säure zu beanstanden, denn in Folge der Bereitung in Glas- und Porcellangefässen wird sie immer entfernte Spuren Kieselerde, Thonerde, Kalkerde enthalten. Ein grösserer Rückstand, der sich vielleicht auch

schwärzt, deutet auf Unterschiebung einer aus Knochen bereiteten Phosphorsäure. Bei der Neutralisation der Säure mit Natroncarbonat würde sich alsdann eine Fällung ergeben. Ferner giebt die reine Phosphorsäure mit einem doppelten Volum Weingeist gemischt eine vollkommen klare Flüssigkeit, worin sich auch nichts absetzt, nicht aber, wenn sie Phosphate enthält. Eine wenig auffallende Trübung, welche sich nach einer Minute einstellt und dauert, ist natürlich aus dem vorhin angegebenen Grunde zu entschuldigen.

Prüfung auf Arsenoxyde und Phosphorigsäure.

Die BETTENDORF'sche Methode des Arsennachweises würde hier genügen, jedoch nur unter der Bedingung, dass die Phosphorsäure total frei von Schwefelwasserstoff ist. Man mischt circa 5 CC. der Phosphorsäure mit circa 8 CC. reiner concentrirter Salzsäure, fügt circa 1 Gm. Zinnchlorür dazu und erhitzt. Die anfangs milchige Flüssigkeit wird klar und farblos, dagegen färbt sie sich bräunlich oder braun, wofern sie eine der Arsensäuren enthält. Statt zu erwärmen kann man auch einige CC. reiner conc. Schwefelsäure hinzugiessen, in welchem Falle bei Gegenwart einer Arsensäure alsbald eine Bräunung eintritt. Etwa gegenwärtige Phosphorigsäure irritirt die Reaction nicht.



Empfindlicher ist die Reaction auf Arsen nach der HAGER'schen Methode, auch bei Gegenwart von Phosphorigsäure und kann sie sich der Prüfung auf letztere anschliessen. Man giebt in einen circa 16 Cm. langen fingerdickweiten Reagircylinder circa 6 CC. der Phosphorsäure, dazu 5—6 Tropfen Kalihypermanganatlösung und erwärmt über einer Weingeistflamme. Bei Gegenwart von Phosphorigsäure tritt Entfärbung ein. Man tropft aufs Neue Hypermanganatlösung hinzu und erwärmt. Dies wiederholt man so oft, als immer noch Entfärbung eintritt und bis die Flüssigkeit ersichtlich eine schwach röthliche Farbe conservirt. Man kühlt hierauf etwas ab, giebt ein Stückchen reinen Zink's dazu und setzt einen gespaltenen Kork mit einem Streifen Pergamentpapier auf, welches mit Silbernitrat benetzt ist. Nach wenigen Minuten wird die Schwärzung des Silberpapiers eintreten, wenn Säuren des Arsens gegenwärtig waren. Das Verfahren gleicht ziemlich demjenigen, welches S. 80 bei Prüfung der Salzsäure angegeben ist.

Aufbewahrung der Phosphorsäure.

Da die Phosphorsäure weder durch Licht noch Luft eine Veränderung erleidet, sie ferner auch zu den milden Arzneistoffen gehört, so sind mit ihrer Aufbewahrung keine beson-

deren Cautelen verknüpft. Ammon zieht sie wie auch andere Säuren aus der Luft an, daher muss sie vor einer ammonhaltigen Atmosphäre geschützt gehalten werden.

Die Phosphorsäure ist die mildeste der Mineralsäuren, welche die Verdauung auch am wenigsten belästigt. Man bedient sich dieser Säure hauptsächlich nur als durstlöschendes Mittel in fieberhaften Leiden, bei Typhus etc. Wenngleich sie nach Ansicht Einiger das Blut verflüssigen soll, so geben sie Andere bei scorbutischen und passiven Blutungen. Während Einige behaupten, dass sie bei krankhaften Ossificationsprocessen die Auflösung der Concremente erreichen lässt, wollen Andere damit die Knochenphosphatablagerung und die Knochenbildung fördern. Daher findet sie sowohl bei Verkalkung der Arterien und Exostosen, als auch bei mangelhafter Callusbildung, Caries, Rhachitis Anwendung. Nach SUNDELIN wirkt sie specifisch auf die Geschlechtssphäre, daher ihre Anwendung bei habitueller Spermatorrhöe, Hysterie junger Damen, Menstrualkolik etc. Dosis 5—15 Gm. den Tag über in Zuckerwasser oder Mixturen.

Anwendung der Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum glaciale

ist, wie sie bisher in den Handel kam, ein Gemisch von Meta- und Pyrophosphorsäure, gewöhnlich starke Mengen Natron oder Kalkerde enthaltend. Man stellte sie durch Eindampfen und schwaches Glühen der Phosphorsäure in einem Platingefäss und Ausgiessen der noch flüssigen heissen Masse auf eine blanke, mit Oel abgeriebene Porcellanfläche dar. Erkaltet bildet sie dann eine harte, eisähnliche, durchsichtige, sehr hygroskopische Masse.

Die Aerzte verschreiben diese Säure nur, wenn sie Phosphorsäure in Pillenform geben wollen. Da sie selten rein im Handel zu erlangen, ihr Gebrauch ein seltner, sie auch wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft für den Apotheker ein sehr lästiger Artikel ist und eine krystallisirte *c*Phosphorsäure im Handel noch als Rarität angesehen werden muss, so wär es ganz zweckmässig, sie nach dem vor 18 Jahren von HAGER in seinem Commentar zu den norddeutschen Pharmakopöen gemachten Vorschlage durch eine durch Abdampfen auf ihr Fünftelvolum reducirte Phosphorsäure zu substituiren. Eine solche Säure hat eine dicke Syrupconsistenz und ein spec. Gew. von circa 1,845. Die Pharmakopöe stellt es zwar frei, diese eingedickte Phosphorsäure zum jedesmaligen Gebrauch zu bereiten, es dürfte aber doch wohl bequemer sein, sie vorräthig zu halten. Das Abdampfen der Säure kann unbedenklich in einer Porcellanschale vorgenommen werden.

HAGER schlug vor, 5½ Th. der damals gültigen Phosphorsäure von 1,130 spec. Gew. bis auf 1 Theil einzudampfen, um in Betreff des Säuregehaltes annähernd eine der starren Säure ähnliche zu gewinnen. In der vorliegenden Vorschrift hat man zwar das Verdampfungsmaass beibehalten, aber übersehen, dass die heute recipirte Phosphorsäure nur ein spec. Gew. von 1,120 hat.

Acidum succinicum.

Bernsteinsäure. Acidum succinĭcum. Sal Succĭni volatĭle. *Acide succinique. Sel volatil de succin. Succinic acid.*

Es seien gelbliche, in zusammenhängenden Krusten gewöhnlich vorkommende Krystalle, nach Bernsteinöl riechend, im Feuer mit einem Husten erregenden Dampfe gänzlich flüchtig, in achtundzwanzig Theilen kaltem Wasser, in 2,2 Th. heissem Wasser, leicht in Weingeist, äusserst wenig in Aether löslich, in Terpenthinöl ganz und gar nicht löslich.

Die concentrirte wässrige Lösung darf auf Zumischung von einer Lösung des essigsauren Kalis keinen krystallinischen Bodensatz fallen lassen, auch weder durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium getrübt, noch von Schwefelwasserstoffwasser verändert werden; mit einigen Tropfen Indigolösung gefärbt und mit etwas Schwefelsäure versetzt und erwärmt darf Entfärbung nicht stattfinden. Die Säure entwickele beim Zusammenreiben mit Aetzkalk keinen Ammongeruch.

Geschichtliches.

Die Bernsteinsäure erwähnt 1546 AGRICOLA, Stadtphysikus und Bürgermeister zu Chemnitz, in seinen Schriften als flüchtiges Bernsteinsalz, jedoch erst gegen Ende des 17. Jahrh. erkannte sie BOYLE als eine besondere Säure.

Vorkommen.

Sie kommt im Bernstein fertig gebildet vor, aber auch in fossilen Hölzern, in manchen Braunkohlen (z. B. in der Muskauer Braunkohle), im Terpenthin, in manchen Pflanzen, wie *Lactuca virōsa* und *satīva*, *Artemisia Absinthium*, *Papaver somnifĕrum*, *Escholtzia Califormĭca*, in thierischen Substanzen, wie in der Hydroceleflüssigkeit, den Echinococcusbälgen, der Thymusdrüse, der Milz etc. Sie entsteht ferner in kleinen Mengen bei der weingeistigen Gährung, der Gährung des äpfelsauren Kalkes, Asparagins, auch bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure.

Bereitung der Bernsteinsäure aus Bernstein.

Die zum medicinischen Gebrauch verwendbare Bernsteinsäure ist die durch trockne Destillation aus dem Bernstein gewonnene.

Der Bernstein besteht aus mehreren Harzen, von welchen das circa 85 Proc. ausmachende Bernsteinbitumen (Succinin) keine Bernsteinsäure ausgiebt, dagegen enthält der fast 15 Proc. ausmachende, in Aether lösliche Theil des Bernsteins die Bernsteinsäure in reichlichem Maasse. Diese Umstände kommen jedoch nicht bei der Darstellung der Säure in Betracht.

Kurzhalsige Glasretorten oder eiserne Blasen mit weiten thönernen oder gläsernen Helmen und Dampfrohr werden halb mit Bernsteinabfall (Firnisssteinen) angefüllt, in Sandbäder gelegt, hoch mit Sand umschichtet und nach Anlage kolbenartiger Vorlagen unter allmählig verstärkter Feuerung bis zur Schmelzung des Bernsteins (bis circa auf 280°) erhitzt und in dieser Temperatur erhalten, so lange der Bernstein noch schäumt und weisse Dämpfe ausstösst. Diese weissen Dämpfe fliessen in die gut gekühlten Vorlagen nieder und verdichten sich hier zu einer dunkelbraunen sauren Flüssigkeit, aus Bernsteinsäure, etwas Essigsäure und Wasser bestehend, auf welcher Bernsteinöl schwimmt. Ein grösserer Theil der Bernsteinsäure verdichtet sich krystallinisch in Helm und Dampfrohr oder den Schnäbeln der Retorten. Der Rückstand aus dieser trocknen Destillation ist eine schwarzbraune harzartige Masse, welche als **Bernsteinkolophon** *(Colophonium Succini)* in den Handel gebracht und zur Bereitung des Bernsteinfirnisses

verwendet wird. Eine längere Destillation oder eine stärkere Hitze vermehrt keineswegs die Bernsteinsäureausbeute, welche höchstens 4 Proc. des Bernsteins beträgt, und der dann mehr kohlige Rückstand ist werthlos. Bei stärkerer Hitze geht ein schwarzes pechähnliches Oel über und ein gelbes Harz (Bernsteinkampfer) sublimirt. Man hat gefunden, dass die Ausbeute an Bernsteinsäure eine bedeutend stärkere ist, wenn man den gepulverten Bernstein mit 5—6 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt ist, durchfeuchtet, jedoch ist dann das Bernsteinkolophon kaum zur Firnissbereitung verwendbar.

Die Bernsteinsäure wird nach dem Erkalten des Apparats gesammelt, in heissem Wasser und der in den Vorlagen befindlichen wässrigen sauren Flüssigkeit gelöst, durch mit Wasser genässte Filter gegossen, um das Bernsteinöl zu sondern, und dann abgedampft und zur Krystallisation gebracht. Die hieraus gewonnenen Krystalle sind noch von einem Gehalt des empyreumatischen Bernsteinöls stark braun und müssen durch Umkrystallisiren und Maceriren mit gereinigter Knochenkohle gereinigt werden, bis sie nur noch gelblich gefärbt gesammelt werden. Diese gelblichen, immer noch nach Bernsteinöl riechenden Krystalle bilden die officinelle Bernsteinsäure.

Früher hatten einige Pharmakopöen eine reine farblose, aber medicinisch ganz werthlose Bernsteinsäure aufgenommen. Man reinigte die vorher erwähnte gefärbte Bernsteinsäure nämlich durch Kochen in verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln mit Chlorgas und wiederholtes Umkrystallisiren.

Die Darstellung der Bernsteinsäure durch Gährung des Kalkmalats hat nur ein theoretisches Interesse. Sie wurde von DESSAIGNE entdeckt und bekannt gemacht. Bedingungen der Bernsteinsäuregährung sind: Aepfelsäure, als Ferment wirkende Proteïnkörper, Feuchtigkeit und eine Temperatur von circa 30—40°. Nach LIEBIG wird der Saft der unreifen Vogelbeeren, der Früchte von *Sorbus aucuparia*, so weit mit Kalkmilch versetzt, dass eine schwach saure Reaction übrig bleibt, und dann einige Stunden hindurch gekocht, bei welcher Temperatur sich der äpfelsaure Kalk (Kalkmalat) wie ein sandiges Pulver abscheidet. Letzteres wird theils mit Löffeln aus der heissen Flüssigkeit herausgenommen, theils nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann mit der dreifachen Menge Wasser von 40° und mit $1/12$ der Menge des Malats faulem, mit Wasser zerriebenem Käse gemischt 5—6 Tage an einen Ort von 30—40° Temperatur bei Seite gesetzt. Es stellt sich eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure ein, das Kalkmalat nimmt eine grobkörnig krystallinische Beschaffenheit an, die schlammige Consistenz der Mischung schwindet und die Kohlensäureentwickelung hört als Zeichen beendigter Gährung auf. Der Verlauf der Gährung ist jedoch nie ein regelmässiger und oft treten Milchsäure- oder Buttersäuregährung ein. Das Kalkmalat besteht nun aus Kalksuccinat und Kalkcarbonat, welche gesammelt und mit einer ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, bis sie sich zu einer schlammigen Masse zertheilt haben. Die Colatur besteht aus Bernsteinsäure und etwas Kalksuccinat, welches nachträglich durch Schwefelsäure zersetzt wird. Durch Umkrystallisiren und Behandeln mit thierischer Kohle wird die Bernsteinsäure gereinigt. 20 Th. Kalkmalat geben 5—6 Th. Bernsteinsäure aus. Die Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure ergiebt sich aus folgendem Schema:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{3\,C^8H^6O^{10}} \text{ geb. } \underset{\text{Bernsteinsäure}}{2\,C^8H^6O^8} \text{ u. } \underset{\text{Essigsäure}}{C^4H^4O^4} \text{ u. } \underset{\text{Kohlensäure}}{4\,CO^2} \text{ u. } \underset{\text{Wasser}}{2\,HO}$$

$$3\left(C_4H_3O_2{}'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right) \text{ geb. } 2\left(C_4H_4O_2{}''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) \text{ u. } \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O \text{ u. } 2\,CO^2 \text{ u. } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Bei einer Temperatur über 40° und nach zu heftiger Gährung findet eine Wasserstoffentwickelung statt und aus der Aepfelsäure entsteht Buttersäure:

	Aepfelsäure		Buttersäure		Kohlensäure		Wasserstoff
aus	$2\ C^8H^6O^{10}$	entstehen	$C^8H^8O^4$	u.	$8\ CO^2$	u.	4 H
aus	$2\left(C_4H_3O_2{}'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right)$	entstehen	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$	u.	$4\ CO^2$	u.	4 H

Eigenschaften der officinellen Bernsteinsäure. Die officinelle Bernsteinsäure bildet kleine, gelbliche oder graugelbliche, prismatische, luftbeständige Krystalle von mässigem Geruch nach Bernsteinöl und saurem brenzlichem Geschmack. Häufig hängen sie Krusten bildend aneinander. Im Uebrigen verhalten sie sich wie die reine Bernsteinsäure.

Eigenschaften der reinen Bernsteinsäure. Die reine Bernsteinsäure bildet geruchlose, farblose, wasserhelle oder weisse luftbeständige Prismen oder Nadeln, welche bei 180° schmelzen, bei 235° sieden und endlich, in Anhydrid und Wasser zerfallend, in Gestalt eines zum Husten reizenden, brennbaren Dampfes sich vollständig verflüchtigen. Sie lösen sich in 25 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 2,2 Th. kochendem Wasser, in 15 Th. kaltem und 1,5 Th. kochendem Weingeist, kaum jedoch in Aether. Die mit Ammon neutralisirte wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag aus Eisenoxydsuccinat bestehend fallen. Die Bernsteinsäure zeichnet sich vor anderen organischen Säuren dadurch aus, dass sie von heisser Salpetersäure, Chromsäure, Chlor, Chlorigsäure nicht zersetzt wird. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Oxalsäure, und anhydrische Schwefelsäure bildet mit ihr Sulfobernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure, auch Succinylsäure genannt, ist eine zweibasische Säure, ihre Formel ist daher

$$2\,HO,C^8H^4O^6 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad C_4H_4O_2{}''\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$$

Prüfung. Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung erstreckt sich

1) auf eine Verfälschung mit Weinsäure oder Tartraten. In der concentrirten Bernsteinsäurelösung, d. h. einer Lösung von 1 Th. Bernsteinsäure in 25 Th. kaltem Wasser, soll nach Zusatz von Kaliacetatlösung keine Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages (Kalibitartrats) entstehen.

2) auf Schwefelsäure oder Sulfate durch Chlorbaryum. Die Prüfung ist auch hier mit einer gesättigten oder etwas verdünnten Lösung der Bernsteinsäure in kaltem Wasser vorzunehmen. Eine weisse Trübung oder Fällung, welche durch Salpetersäure nicht wieder gelöst wird, giebt Schwefelsäure oder ein Sulfat (Kalisulfat) an. Wird der Niederschlag durch Salpetersäure gelöst, so kann auch eine andere fremde Säure gegenwärtig sein.

3) auf Oxalsäure oder Oxalate mittelst Chlorcalciums. Wenn auch die Bernsteinsäurelösung nicht vorher mit Ammon neutralisirt ist, scheidet sie bei Gegenwart von Oxalsäure Kalkoxalat aus, und es entsteht jedenfalls eine Trübung.

4) auf Salpetersäure oder Nitrate mittelst Indigolösung, Zusatzes von Schwefelsäure, um etwaiges Nitrat zu zersetzen, und Erwärmung. Die Bernsteinsäurelösung wird mit einigen Tropfen Indigolösung nur schwach tingirt. Bei Gegenwart von Salpetersäure verändert die Lösung ihre blaue Farbe in eine gelbliche.

5) auf metallische Verunreinigungen mittelst Schwefelwasserstoffwasser.

6) auf Ammonsalz mittelst Mischung der Bernsteinsäure mit Aetzkalk unter Zusammenreiben. Da Aetzkalk nie bequem zur Hand ist, hier auch noch ein Mörser verwendet und verunreinigt werden müsste, so ist es jedenfalls praktischer, in einem Reagircylinder etwas Bernsteinsäure mit Aetzkalilauge zu über-

giessen und durch den Geruch oder mittelst eines Glasstabes, welcher mit Essigsäure benetzt, ist zu prüfen.

Die Bernsteinsäure war von je her ein anziehender Gegenstand für die Verfälscher, und ist es unumgänglich nothwendig, sie beim Einkauf zu prüfen. Die vorstehende Prüfung ist dahin zu vervollständigen, dass man

a) einige Krystalle auf Platinblech erhitzt. Die Krystalle schmelzen und verdampfen unter Bildung eines weisslichen Dampfes vollständig, höchstens einen fast substanzlosen braunen Fleck auf dem Platinblech zurücklassend. Mit diesem Versuch ist die Abwesenheit fixer oder verkohlender Stoffe constatirt. Einige Ammonsalze, Oxalsäure und Korksäure, welche dadurch nicht angezeigt werden, entgehen in folgenden zwei Versuchen nicht dem Auge des Experimentators:

b) Man übergiesst 0,5 Gm. der Bernsteinsäure mit 7 CC. 90procent. Weingeist. Unter Erwärmen erfolgt eine klare Lösung, welche man etwas abkühlt. Einige CC. dieser Lösung mit einem gleichen Volum Chloroform gemischt bleiben klar, eben so ein anderer Theil der Lösung nach Durchmischung mit einem gleichen Volum Aetzammon. Erfolgt in einem der drei Fälle eine unvollständige Lösung oder scheiden Bodensätze ab oder bleiben Trübungen oder bilden sich in der ammoniakalichen Mischung zwei Flüssigkeitsschichten, so ist irgend eine Verunreinigung oder Verfälschung vorhanden, wie mit Salmiak, Chlornatrium, Kalisulfat, Kalibisulfat, Alaun, Weinstein, Tartraten, Oxalsäure, Oxalaten, Citronensäure, Citraten, Alkalinitraten, Milchzucker, Stärkezucker.

c) Man übergiesst 0,5 Gm. Bernsteinsäure mit 5 CC. destillirtem Wasser, erhitzt bis zur Auflösung und setzt dann noch 8 CC. Wasser hinzu. Diese Lösung bleibt nach dem Abkühlen, auch nach längerem Stehen klar. Nicht gelöst werden oder es scheiden aus z. B. Weinstein, Korksäure. Bräunt die Lösung Curcumapapier, so deutet diese Reaction auf Borsäure.

Zur Prüfung einer rohen Bernsteinsäure ist das vorstehende Verfahren gleichfalls angewendet, jedoch muss die zerriebene Säure mit Aether zuvor abgewaschen, getrocknet und dann weiter behandelt werden. Hier ist zu beachten, dass Korksäure durch Aether gelöst wird. Die wässrige Lösung muss durch ein zuvor angefeuchtetes Filter gegossen werden.

Anwendung der Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure wird therapeutisch kaum noch für sich, meist als Ammonsalz (*Liquor Ammonii succinici*) angewendet. Die alten Aerzte hielten auf die von flüchtigem Brandöl durchtränkte, also auf die rohe Säure grosse Stücke, indem sie dieselbe als ein kräftiges, die Vitalität anregendes, die Nerventhätigkeit belebendes, krampfstillendes, Schweiss- und Harnabsonderung beförderndes Mittel betrachteten. Sie gaben es zu 0,2—0,8 Gm. pro dosi. Die heute officinelle, ziemlich von empyreumatischem Oele freie Säure kann natürlich auf diese Heiltugenden keinen besonderen Anspruch erheben.

Acidum sulfuricum.

Reine Schwefelsäure. Acĭdum sulfurĭcum rectificātum. *Acide sulfurique. Sulfuric acid.*

Eine farb- und geruchlose, wie Oel fliessende, beim Erhitzen völlig flüchtige Flüssigkeit von 1,840 specifischem Gewicht, was 98,5 Schwefelsäure (SH_2O_4) in hundert Theilen entspricht.

Mit einem dreifachen Volum Weingeist gemischt lasse sie keinen Bodensatz fallen; mit Wasser verdünnt werde sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; die Farbe der Indigolösung darf sie nicht zerstören, die Lösung des übermangansauren Kalis beim Erwärmen nicht entfärben. Man sehe sich vor, dass sie nicht arsenige Säure enthalte, was in derselben Weise wie bei der Prüfung der reinen Salzsäure, jedoch mit der Abweichung erforscht wird, dass man die Schwefelsäure vorher mit einem Fünf- bis Sechsfachen Wassers verdünnt.

Sie werde in mit Glasstopfen gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Acidum sulfuricum crudum.

Rohe Schwefelsäure. Englische Schwefelsäure. Acĭdum sulfurĭcum Anglĭcum.

Eine klare, meist farblose, wie Oel fliessende Flüssigkeit von 1,830—1,833 specifischem Gewicht, was 91,8—93,1 Theilen Schwefelsäure (SH_2O_4) in hundert Theilen entspricht.

Mit einem Fünffachen Wassers verdünnt, dann filtrirt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt gebe sie an einem warmen Orte keinen gelben, in einer Lösung des kohlensauren Ammons leicht löslichen Niederschlag.

Sie werde in mit Glasstopfen gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Geschichtliches.

GEBER in der zweiten Hälfte des 8. Jahrh. und VINCENT von Beauvais im 13. Jahrh. erwähnen eines Spiritus durch Destillation aus Alaun gewonnen. Die Darstellung der Schwefelsäure durch Destillation aus dem Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul, Ferrosulfat), von welcher unter *Acidum sulfuricum fumans* die Rede sein wird, war schon im 15. Jahrh. bekannt, dagegen scheint die Erzeugung durch Oxydation des Schwefels, abgesehen davon, dass BASILIUS VALENTINUS in seinem *Currus triumphalis Antimonii* die Verbrennung des Schwefels mit Salpeter erwähnt, zweien französischen Apothekern und Chemikern, LEFEBRE und LEMERI im letzten Viertel des 17. Jahrh. gelungen zu sein. Auf diesem Wege vermochten dieselben Schwefelsäure darzustellen. Sie brannten Schwefelsäure und Salpeter in grossen gläsernen Ballons ab. Auf dieses Princip gestützt, gründete ein Dr. WARD (spr. u͡ährd) die erste Schwefelsäurefabrik zu Richmond bei London. Unter grossen Glasglocken über Wasser

wurden hier in eisernen Löffeln Gemenge aus Schwefel und Salpeter abgebrannt. Dieses Unternehmen verursachte zu damaliger Zeit ein Fallen des Preises der Schwefelsäure von circa 8½ Thaler pro Kilo auf 1½ Thaler. Eine immense Ausdehnung erhielt die Schwefelsäurefabrikation jedoch erst durch ROEBUCK (spr. röhböck), welcher (1746) in Stelle der Glasglocken und Glasballons mit Bleiplatten ausgekleidete Räume, Bleikammern, in Anwendung brachte und nach diesem Bleikammersystem zu Preston-Pans (spr. presst'npänss) in Schottland eine Schwefelsäurefabrik einrichtete. Man schob von Zeit zu Zeit in die mit etwas Wasser beschickten Kammern Gemenge von 12 Schwefel und 1 Kalisalpeter, brannte das Gemisch an, verschloss die Kammer und öffnete sie nach vollendeter Verbrennung, um die Gase daraus entweichen zu lassen und sie durch frische Luft wieder zu ersetzen. Diese Verbrennung und die Ventilation wiederholte man so oft, bis das Wasser in der Kammer mit Schwefelsäure genügend gesättigt war, um es dann durch Abdampfen zu concentriren. Der Franzose LAFOLLIE (1775) verbesserte diese Fabrikation dadurch, dass er das Wasser in Dampfform in die Bleikammern treten liess, jedoch erst 1800 erdachte ein gewisser HOLKER, ein Enkelsohn des Zeugdruckers HOLKER, welcher (1774) in Frankreich die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern bei Rouen etablirt hatte, das System der continuirlichen Verbrennung des Schwefels, wie es weiter unten näher beschrieben ist.

Vorkommen der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kommt nur selten frei und zwar als Produkt vulkanischer Thätigkeit, aber an Basen gebunden in grossen Mengen in der Natur vor, z. B. im Gyps, Alaunstein, Vitriol. In der Grafschaft Tenessee in Nordamerika giebt es saure Quellen, welche freie Schwefelsäure enthalten. Der am Purace-Vulkan in den Anden Südamerikas entspringende Essigfluss, Rio-Vinagre, enthält in seinem Wasser nach BOUSSIGNAULT 0,111 Proc. freie Schwefelsäure und 0,091 freie Salzsäure, und soll diese Quelle täglich 38000 Kilogr. Schwefelsäure zu Tage fördern. Eine am Vulkan Paramo de Ruiz in Neu-Granada entspringende Quelle soll sogar 5 Proc. Schwefelsäure enthalten. Im Thierreich hat man sie frei (neben 0,4 Proc. freier Salzsäure zu 2,7 Proc.) im Secret der Speicheldrüsen und des Magens des *Dolĭum Galĕa*, einer Sicilianischen Schneckenart, und in den Speicheldrüsen einiger anderer Gasteropoden aufgefunden.

Handelssorten der Schwefelsäure.

Im Handel kommen 3 Sorten Schwefelsäure vor: 1) die rauchende oder sogenannte Sächsische oder Nordhäuser-Schwefelsäure (vergl. unter *Acidum sulfuricum fumans*), das eigentliche Vitriolöl. 2) Concentrirte Schwefelsäure oder auch Englische Schwefelsäure. Eine wasserhaltigere Schwefelsäure aus den Bleikammern hat den Namen Kammersäure erhalten und wird alsbald zur Sodafabrikation verwendet. Diese letztere Säure kommt nicht in den Handel. 3) Reine oder rectificirte Schwefelsäure, welche durch Destillation der Engl. Schwefelsäure aus Glas- oder Platinretorten in chemischen Fabriken dargestellt wird.

Fabrikation der Engl. Schwefelsäure.

Die Fabrikation der Englischen Schwefelsäure beruht in der Erzeugung von Schwefligsäure durch Verbrennen von Schwefel oder in directer Oxydation desselben mittelst Luftsauerstoffs und in einer indirecten Oxydation der Schwefligsäure zu Schwefelsäure mittelst Luftsauerstoffs, wobei unter Beihülfe von Feuchtigkeit Stickoxydgas die Rolle des Vermittlers spielt.

Schwefligsäure (SO^2) und Salpetersäure (NO^5) in gegenseitiger Wirkung verwandeln sich in Schwefelsäure (SO^3) und Untersalpetersäure (NO^4). Letztere mit Wasser in Berührung zerfällt in Stickstoffoxyd (NO^2) und in Salpetersäure (NO^5), welche als solche aufs Neue Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt, während das Stickstoffoxyd wiederum

Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, in Untersalpetersäure übergeht, welche mit Feuchtigkeit in Berührung die vorhin erwähnte Zersetzung aufs Neue erleidet. Dieser Kreis von Oxydations- und Zersetzungsprocessen würde ins Unendliche fortgesetzt werden können, wenn kein Materialverlust stattfände. Die Schwefelsäureerzeugung erklären folgende Schemata:

Schwefel		Luftsauerstoff		Schwefligsäure		
S	und	$2\,O$	geben	SO^2		

Schwefligsäure		Salpetersäure		Schwefelsäure		Untersalpetersäure
SO^2	und	NO^5	geben	SO^3	und	NO^4

Untersalpetersäure		Wasser		Salpetersäurehydrat		Stickoxyd
$3\,NO^4$	und	$2\,HO$	geben	$2\,(HO, NO^5)$	und	NO^2

Stickoxyd		Sauerstoff		Untersalpetersäure
NO^2	und	$2\,O$	geben	NO^4

oder

Schwefel		Sauerstoff		Schwefligsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)$	geben	$2\,SO_2$

Schwefligsäureanhydrid		Salpetersäure		Schwefelsäure		Untersalpetersäureanhydrid
SO_2	und	$2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	geb.	$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	und	$2\,NO_2$

Untersalpetersäureanhydrid		Wasser		Salpetersäure		Stickoxyd
$3\,NO_2$	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	geb.	$2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	und	NO

Stickoxyd		Sauerstoff		Untersalpetersäureanhydrid
$2\,NO$	und	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$	geben	$2\,NO_2$

Nach einer in neuerer Zeit aufgestellten Ansicht geht das Stickstoffoxyd (NO^2) durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Salpetrigsäure (NO^3) über, giebt den aufgenommenen Sauerstoff sogleich an die Schwefligsäure (SO^2) ab, und verwandelt diese in Schwefelsäure (SO^3). Wieder zu Stickstoffoxyd reducirt, geht der Process aufs Neue vor sich.

In der folgenden Abbildung ist der Durchschnitt eines Systems von Bleikammern, worin die vorstehenden Processe stattfinden, dargestellt. Die Grösse der Kammern hängt von dem Umfange der Fabrikation der Schwefelsäure ab. Je 20 Kilogr. Schwefel, welche innerhalb 24 Stunden zur Verbrennung gelangen, erfordern einen Kammerraum von mindestens 1000 Cubikfuss oder ca. 31 Cubikmeter. Bei Anwendung von Schwefelkiesen, wo das Metall auch noch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Oxyd übergeht, die Menge des Stickstoffs aus der Luft also sich noch mehr häuft und den Ballast nutzloser Gase in den Kammern vermehrt, muss der Kammerraum um vieles grösser sein. Während 1 Kilogr. Schwefel 5280 Liter Luft (mit 4223 Liter Stickstoff) erfordert, hat dieselbe Menge Eisenkies (Pyrit FeS^2) 6600 Liter Luft (mit 5277 Liter Stickstoff) nöthig.

In beistehender Durchschnittszeichnung ist *a* der Schwefelofen, dessen Boden eine Eisenplatte ist, auf welcher der Schwefel verbrannt wird, wo der Schwefel sich mit dem Sauerstoff der zuströmenden Luft zu Schwefligsäuregas verbindet, welches durch das



eiserne Rohr *b* in die Kammer *c* tritt, hier sich mit Luft gehörig durchmischt und in der Richtung der gezeichneten Pfeile dem Luftzuge folgend nach der Kammer *d* gelangt, in welcher sich mehrere staffelförmige Gestelle (*z*) aus Steinzeug befinden, auf welche aus dem Gefäss *y* Salpetersäure niedertropft und sich ausbreitet, dem Schwefligsäuregase eine grosse Berührungsfläche darbietend. Es entstehen Schwefelsäure und Untersalpetersäure, welche letztere in die grosse Kammer *e* übertretend durch den einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Dampfkessel *w* erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt und nun mit der Schwefligsäure den Cyclus von Zersetzungen und Verbindungen durchläuft, aus welchen Schwefelsäure hervorgeht. Die gebildete Schwefelsäure verdichtet sich mit den Wasserdämpfen und sammelt sich am Boden der Bleikammer. Schwefligsäuregas und Stickstoffoxydgas, welche dem Process in der Kammer *e* entgehen, finden in den folgenden Kammern Gelegenheit zu ihrer chemischen Thätigkeit und werden zu dieser noch mehr angeregt, indem sie aus der Kammer *f* durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir *h* wandernd nach der Kammer *g* übertreten, aus welcher die Gase die Abtheilungen des zweiten Reservoirs *i* durchwandernd in den Cylinder *k* übergehen, um hier in die Luft zu entweichen. Dieser Cylinder *k* ist mit Kohks, welcher mit Schwefelsäure getränkt ist, gefüllt, wodurch die den Gasen beigemischte Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd resorbirt und wiederum für die Verwendung in den Kammern nutzbar gemacht werden. Stickstoff als Rest der entsauerstofften Luft entweicht mit nur Spuren Untersalpetersäure. Bei Mangel oder ungenügendem Zufluss der atmosphärischen Luft findet in den Kammern eine theilweise Reduction des Stickstoffoxyds zu Stickstoffoxydulgas (NO) statt, welches für die Schwefelsäurefabrikation nutzlos ist und mit dem Stickstoff entweicht, also einen Verlust repräsentirt. Strömt während des Oxydationsprocesses nicht genügend Wasserdampf in die Bleikammern, so entstehen die sogenannten Bleikammerkrystalle von der Formel $HO, SO^3 + NO^3, SO^3$, hygroskopische Krystalle, welche mit Wasser in Schwefelsäure und Stickstoffoxyd zerfallen.

In einigen Fabriken erzeugt man Stickstoffoxyd durch Erhitzen von Salpetersäure mit Zucker, und leitet das Gas in die Kammern. Als Nebenprodukt wird hier Oxalsäure gewonnen. Früher mischte man dem verbrennenden Schwefel mehrere Procente Salpeter bei, ohne dadurch eine vollständige Oxydation der entstandenen Schwefligsäure erzielen zu können.

Die in den Bleikammern angesammelte Schwefelsäure hat ungefähr ein spec. Gew. von 1,55. Man dampft sie zuerst in Bleipfannen bis auf ein spec. Gew. von 1,75 ab, führt sie dann in eine Platinblase über und erhitzt sie hier bis über 300°, wo eine dünne Schwefelsänre übergeht, die man in die Bleikammern zurückbringt. Hat die Siedetemperatur die Höhe von 300—320° erreicht, beginnt auch Schwefelsäurehydrat (HO, SO^3) überzudestilliren und die Säure in der Platinblase hat die gehörige Concentration erreicht. Mittelst eines Heberrohrs aus Platin, welches durch ein Kühlrohr geht, hebt man die Säure aus der Blase in gläserne Ballons, in welchen sie als Englische Schwefelsäure von ungefähr 1,833 spec. Gew. in den Handel kommt.

Einige Fabriken liefern eine arsenfreie rohe Schwefelsäure und bereiten diese entweder aus Sicilianischem Schwefel, oder sie lassen das Schwefligsäuregas durch ein abgekühltes Röhrensystem wandern, in welchem sich die beigemischte dampfförmige Arsenigsäure verdichtet und von der Schwefligsäure trennt. Selten wird die Kammersäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, um sie auf diese Weise von der Arsenigsäure zu befreien.

Eigenschaften der Engl. Schwefelsäure.

Die Englische Schwefelsäure ist eine geruch- und farblose, selten etwas bräunlich gefärbte, klare, nicht rauchende, wie Mohnöl fliessende Flüssigkeit von 1,830—1,833 spec. Gew. oder mit 93 Proc. hydratischem oder 76 Proc. anhydrischem Schwefelsäuregehalt. Sie ist sehr hygroskopisch und wirkt verkohlend auf organische Gebilde, indem sie diesen die Elemente zur Bildung von Wasser entzieht. Beim Vermischen mit einem gleichen Volum Wasser erhitzt sie sich bis fast zum Wasserkochpunkt. Beim Erhitzen verdampft zuerst Wasser, dann eine verdünnte Schwefelsäure, und wenn die Temperatur bis auf 327° gestiegen

ist, wo sie kocht, bildet sie das einfache Hydrat, HO, SO^3, welches dann auch destillirt.

Verunreinigungen der Engl. Schwefelsäure.

Die Verunreinigungen einer Englischen Schwefelsäure können folgende sein: Arsenigsäure, Arsensäure (beide zusammen bis zu 0,1 Proc.), Schwefligsäure, Antimonoxyd, Selen, Thalliumoxyd, Quecksilberoxyd (sämmtlich aus dem Schwefel oder den Schwefelkiesen, woraus die Schwefelsäure dargestellt ist, herstammend); Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Alkalien, Ammon (letzteres aus dem Wasser herrührend, welches zur Verdichtung der Säure bei der Fabrikation benutzt wurde); Salpetersäure, Untersalpetersäure, Salpetrigsäure, Salzsäure, Alkali (aus der Salpetersäure herrührend); endlich Bleisulfat (aus den Bleikammern und den Bleipfannen, in welchen die Concentration der Säure stattfindet, herrührend). Mit Manganoxydulsulfat (schwefelsaurem Manganoxydul), aus der Chlorgasbereitung herstammend, ferner mit Glaubersalz und Bittersalz soll man oft das spec. Gew. einer zu leichten Schwefelsäure vermehren. Die fixen Verunreinigungen einer guten Engl. Schwefelsäure dürfen nicht über 0,5 Proc. hinausgehen.

Prüfung der Engl. Schwefelsäure.

Von allen den vorerwähnten Verunreinigungen betont die Pharmakopöe nur die mit Arsen, von welcher die Säure frei sein soll. Sie lässt die Säure mit einer 5fachen Gewichtsmenge oder dem 9fachen Volum destillirtem Wasser verdünnen, filtriren, mit Schwefelwasserstoffgas sättigen und an einen warmen Ort stellen. Es soll sich dann kein gelbes Schwefelarsen, welches in Ammoncarbonatlösung löslich ist, abscheiden. Durch die Verdünnung mit Wasser scheiden sich Bleisulfat, was immer gegenwärtig ist, auch Antimonoxyd ab. Die Filtration darf nicht sofort nach der Verdünnung geschehen, damit jene metallischen Verbindungen Zeit zur Ausscheidung gewinnen. In der heissen filtrirten dünnen Schwefelsäure erzeugt Schwefelwasserstoff, wenn eine der Arsensäuren vorhanden ist, sofort oder nach einigen Stunden einen Niederschlag von gelbem Schwefelarsen, es scheidet aber auch, wenn die verdünnte Säure Antimonoxydspuren zurückhielt, etwas orangerothes Schwefelantimon aus, mit welchem sich, wenn auch wie gewöhnlich etwas Schwefligsäure gegenwärtig ist, ausgeschiedener Schwefel mischt und ihm das Ansehen des Schwefelarsens giebt. Schwefligsäure setzt sich nämlich mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Pentathionsäure ($S^5 O^5$) um. Der gelbe Schwefelniederschlag ergiebt sich nur erst dann als Schwefelarsen zu erkennen, wenn man ihn in einem Filter sammelt, etwas auswäscht und dann mit Ammoncarbonatlösung im Trichter übergiesst und macerirt. Diese Lösung wird nach dem Filtriren auf Uebersättigung mit Salzsäure gelbes Schwefelarsen fallen lassen, denn weder Schwefel noch Schwefelantimon sind in der kalten Ammoncarbonatlösung löslich.

Es ist diese Methode des Arsennachweises in der That eine sehr umständliche und hätte hier gerade die BETTENDORF'sche Methode eine bequeme Verwendung gefunden.

Die Prüfung der Engl. Schwefelsäure auf Arsen mittelst der erwähnten Methode ist in folgender Weise auszuführen: 10 CC. der Säure werden mit 20 CC. Wasser verdünnt, dann erwärmt und zur Oxydirung der Schwefligsäure mit einigen Tropfen Kalihypermanganatlösung so oft versetzt, als diese entfärbt wird, und bis eine äusserst schwache röthliche Farbe verbleibt. 10—11 CC. dieser Flüssigkeit giebt man in ein weites Reagirglas, setzt ungefähr 2 Gm. reines Chlornatrium und 1,5 Gm. Zinnchlorür dazu, erwärmt bis zum Aufkochen und stellt einige Minuten bei Seite. War Arsen gegenwärtig, so erfolgt beim Aufkochen oder kurze Zeit darauf die Abscheidung von braunem Arsenmetall.

Diese Probe hat den Fehler, dass sie zu scharf ist, gegenüber dem Umstande dass eine Engl. Schwefelsäure total frei von Arsen bisher eine höchst seltene Waare blieb.

Ueber den Nachweis anderer Verunreinigungen der Schwefelsäure vergl. weiter unten unter Prüfung der reinen Schwefelsäure.

Beseitigung einiger Verunreinigungen der Engl. Schwefelsäure.

Alle die vorgeschlagenen Methoden der Reinigung der rohen Schwefelsäure von Arsen stehen mit dem Preise der Säure in keinem ökonomischen Verhältniss, dennoch treten zuweilen Verhältnisse heran, wo eine solche Reinigung nicht zu umgehen ist. Man verdünnt die Säure mit einem zweifachen Volum Wasser und leitet in die noch heisse Säure einen Strom Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung und lässt bis zum Erkalten stehen. Wenn dann der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden sein sollte, so muss nochmals eine Uebersättigung mit Schwefelwasserstoff stattfinden. Die Säure setzt man an einen warmen Ort, nach einem Tage filtrirt man sie durch Glaspulver und destillirt aus einer Retorte das Verdünnungswasser ab, oder bis die Temperatur des Retorteninhalts bis auf circa 320° gestiegen ist. Man kann auch die mit einem halben Volum Wasser verdünnte Säure mit ungefähr $^1/_{500}$ Schwefelbaryum versetzen. Dann filtrirt man nach einiger Zeit durch Glaspulver und dampft das Filtrat in einer Retorte bis zur gehörigen Concentration ab.

Folgende vorgeschlagenen Methoden lassen den Zweck nur schwer erreichen: Entfernung des Arsens als Chlorarsen entweder durch Versetzen mit Kochsalz und Erhitzen (OTTO), oder durch Zusatz von Chlorbaryum und Erhitzen und Absetzenlassen (GRÄGER), oder Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die heisse Schwefelsäure (BUCHNER). Enthält diese Arsensäure, so muss durch Zusatz von etwas Kohlenstaub und Erwärmen Schwefligsäure erzeugt und damit Arsensäure in Arsenigsäure verwandelt werden, weil Arsenigsäure am leichtesten und sicher in Chlorarsen übergeführt werden kann. Durch Erhitzen bis zu 150° lassen sich Chlorarsen und Salzsäure verdampfen. Dem Anscheine nach ist diese Desarsenikationsmethode eine leicht ausführbare und zum Ziele führende, in der Praxis jedoch und bei mehreren Kilogm. Säure ergiebt sich, dass die Schwefelsäure ärmer an Arsen, aber nicht vollständig frei davon geworden ist. Die Methode der Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoffs blieb bisher noch die sicherste in ihren Resultaten, die BUCHNER'sche genügt nur nach Aufwand einer grossen Menge Chlorwasserstoffgas.

Darstellung der reinen Schwefelsäure durch Destillation.

Die Darstellung einer reinen Säure aus der Englischen durch Destillation ist mit vielen Präcautionen verknüpft, wenn sie befriedigend gelingen soll. Bei der Destillation der rohen Säure werden alle fixen Verunreinigungen im Destillationsrückstande verbleiben, dagegen gehen die Oxyde und Säuren des Stickstoffs, Schwefligsäure, Chlorwasserstoff im Anfange oder doch in der ersten Hälfte der Destillation über, Arsenigsäure aber begleitet das Destillat vom Anfange bis zu Ende.

Behufs Zerstörung der Stickstoffoxyde setzt man nach PELOUZE der Schwefelsäure ½ Proc. Ammonsulfat hinzu, denn in der Destillationshitze zersetzen sich Stickstoffoxyd und Ammon in Wasser und Stickstoff

Stickstoffoxyd		Ammon		Wasser		Stickstoff
$3\,NO^2$	und	$2\,H^3N$	geben	$6\,HO$	und	$5\,N$

$$6\,NO \quad \text{und} \quad 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) \quad \text{geben} \quad 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) \quad \text{und} \quad 5\left(\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\right)$$

Ein grösserer Zusatz Ammonsulfat würde unzersetzt bleiben und das Destillat mit Ammon verunreinigen.

Wendet man diesen Modus der Stickstoffoxydzersetzung an, so muss er für sich geschehen, wenn eine Oxydation etwa gegenwärtiger Arsenigsäure zu Arsensäure noch in Aussicht steht. Man erhitzt die Schwefelsäure mit dem Ammonsulfatzusatz bis zum Aufkochen, lässt dann erkalten und macht nun erst den Zusatz, welcher die Oxydation der Arsenigsäure bewirkt.

Enthält die Schwefelsäure Stickstoffoxyde, so ist sie auch kaum mit Schwefligsäure verunreinigt, im anderen Falle würde man die Schwefligsäure durch einen geringen Zusatz von Kalibichromat ($^1/_{10}$ Proc. der Menge der Schwefelsäure) in Schwefelsäure verwandeln müssen.

Enthält die Schwefelsäure Arsenigsäure, so muss diese zuvor in Arsensäure übergeführt werden, denn letztere ist in der Destillationshitze der Schwefelsäure nicht flüchtig und erfährt auch in dieser Temperatur keine Zersetzung in Arsenigsäure und Sauerstoff. Diese Ueberführung der Arsenigsäure in Arsensäure kann durch Zusatz von Kalibichromat oder Kalihypermanganat leicht bewerkstelligt werden.

Um nun die rohe Schwefelsäure, sie mag die eine oder die andere Verunreinigung einschliessen, zur Ueberführung in eine reine Säure durch Destillation geschickt zu machen, giebt man sie in eine Flasche aus weissem Glase, verdünnt sie vorsichtig nach und nach mit dem achten Theil ihres Volums destillirtem Wasser und tröpfelt unter abwechselndem Umschütteln eine 0,1 proc. Kalihypermanganatlösung hinzu, so lange diese noch entfärbt wird und bis die Säure eine röthliche Farbe angenommen hat. Ist die Färbung nach 10 Minuten wieder verschwunden, so muss die Tinction wiederholt werden, wo endlich eine rothbräunliche oder röthlich braune Färbung eintritt. Ob nun auch ein kleiner Ueberschuss Kalihypermanganat vorhanden ist, erfährt man, wenn man etwas der Säure in einem Probircylinder bis zum Aufkochen erhitzt. Dann geht die Färbung in eine rein röthliche über, wenn eben der genügende Hypermanganatzusatz stattgefunden hatte.

Nachdem die Oxydation der Schweflig- und Arsenigsäure in vorbeschriebener Weise vollendet ist, stellt man sie in der mit Glasstopfen geschlossenen Flasche an einem kalten Orte mindestens vier Tage bei Seite. Nach dieser Zeit hat sich das in der Säure in Lösung befindliche Bleisulfat zu ungefähr $^3/_4$ seiner Menge abgeschieden und abgesetzt. Man giesst dann die Säure soweit als möglich klar ab und filtrirt den trüben Rest durch Glaspulver. Damit wird das weiter unten besprochene stossende Kochen der Schwefelsäure bei der Destillation auf ein geringeres Maass reducirt.

Der physikalische Vorgang bei der Destillation der rohen conc. Schwefelsäure bedarf einiger Erläuterungen und auch Präcautionen, damit die Destillation ohne Störung und Gefährlichkeit verlaufe. Die Schwefelsäure hat die Eigenthümlichkeit, in Glasgefässen stossend zu kochen, einigermaassen ähnlich dem Wasser, in Folge einer gewissen beharrlichen Adhärenz der Säuredampfblasen an der Glaswandung. Andererseits enthält die rohe Schwefelsäure, wie bekannt, bis zu 0,4 Proc. Bleisulfat, welches in der conc. Säure gelöst ist und auch durch die heisse kochende Schwefelsäure leicht in Lösung erhalten bleibt; ist aber mehr als $^2/_3$ der Säure abdestillirt, so ist mit der Verminderung des Lösungsmittels auch die Lösung unvollständig, es scheidet sich Bleisulfat ab und verursacht ein Stossen der kochenden Säure, das oft einen hohen Grad von Heftigkeit annimmt, welche den Halt der Retorte ernstlich bedroht.

Da diese Bleisulfatabscheidung sich aus erklärlichen Gründen vorzugsweise an der tiefsten Stelle des Retortenbodens ansammelt und von hier aus das Stossen ausgeht, so ist die Erhitzung möglichst so einzurichten, dass die Heizung mehr auf die Seitenwand der Retorte gerichtet ist. Da ein augenblicklicher

Stillstand der Destillation der Ansammlung des nicht mehr gelöst erhaltenen Bleisulfats am Boden förderlich ist, und dann bei Wiedereinleitung der Destillation das stossende Kochen um so heftiger auftritt, so muss eine einmal begonnene Destillation, wobei die ausgeschiedenen Bleisulfatpartikel in ungestörter Bewegung in der siedenden Flüssigkeit erhalten bleiben, ununterbrochen fortgeführt werden. Hieraus ergeben sich also folgende bei der Destillation zu beobachtende Regeln:

1. Die Retorte in der Weise zu heizen, dass die Kochung von den Seiten und nicht vom Boden aus stattfindet.
2. Vermeidung einer Unterbrechung der Kochung, also eine regelmässig unterhaltene Heizung.
3. Die Destillation abzubrechen, sobald das stossende Kochen zu heftig wird.

Wie aus dem Vorbemerkten zum Theil hervorgeht, sehe ich von einer Destillation über freiem Feuer gänzlich ab und warne einen Jeden, sie bei Bearbeitung grösserer Mengen Säure zu versuchen, denn sie bietet dem Arbeiter nicht die genügende Sicherheit. Die Heizung im Sandbade verlangt nur eine etwas grössere Menge Heizmaterial, das hier durch Steinkohlen und bei gutziehendem Ofen durch Kohks und Steinkohlen vertreten ist.

Die Retorte, welche zur Anwendung kommen soll, erfordert eine besondere Prüfung. Da der Siedepunkt der Schwefelsäure bei ungefähr 327° liegt, so hat das Glas der Retorte eine bedeutende Hitze auszuhalten, und es ist aus physikalischen Gründen eine Bedingung, dass die Glasstärke der Retorte durchweg eine möglichst gleichmässige sei. Weil bei Tubulatretorten diese Bedingung sich nur selten erfüllt, so ist es hier rathsam, eine nicht tubulirte Retorte zu verwenden. Insofern man sich ferner nicht über die gehörig gute Abkühlung des Gefässes in der Glashütte unterrichten kann, so ist es auch rathsam, eine Retorte zu wählen, mit welcher man bereits Destillationen ausführte, z. B. Salpetersäurerectificationen. Eine solche gebrauchte Retorte bietet immer eine gewisse Garantie für ihre Dauer in der Hitze. Retorten aus grünem Glase halten selten eine Schwefelsäuredestillation aus, weisses Glas wird oft in der Hitze mehr als nöthig weich, dagegen erwies sich mir das halbweisse Glas besonders dauerhaft und konnte ich aus einer Retorte aus halbweissem Glase mehrere Male Schwefelsäure rectificiren, ohne dass das Glas nachher irgend eine Veränderung zeigte. Die Wandung des Retortenbauches darf weder zu dick, noch zu dünn sein, niemals darf aber der Boden der Retorte im Glase stärker als die Wandung sein.

In Betreff der Menge der zu rectificirenden Schwefelsäure ist zu warnen, sie zu gross zu nehmen, jedoch muss man sich auch nach der Grösse der Retorte und der Sandkapelle richten. Mengen von 4—6 Kilogm. (2,2—3,3 Liter) sind passend und mit Leichtigkeit zu bewältigen. Die Retorte füllt man soweit an, dass das Niveau der Flüssigkeit noch 3—4 Centim. unter dem Schnabelansatze liegt. Man hat wohl zu erwägen, dass 15 Volume concentrirter Schwefelsäure in der Destillationshitze sich auf circa 16 Volume ausdehnen.

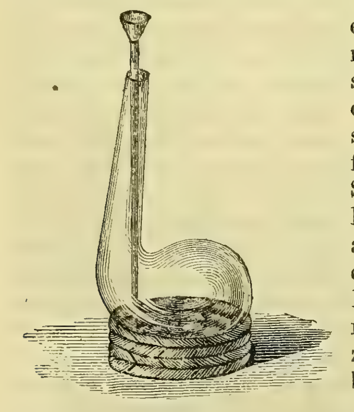
Um das vorhin erwähnte stossende Kochen der rohen Schwefelsäure auf das geringste oder erträglichste Maass zurück zu führen, ist eines Theils die Beseitigung des Bleisulfats, so weit als sich diese bequem erreichen lässt, erforderlich, anderen Theils die Gegenwart von Substanzen in der kochenden Flüssigkeit zweckmässig, welche entweder gute Wärmeleiter sind oder die Bildung grosser Dampfblasen verhindern, zugleich aber in keiner Weise eine Veränderung oder Lösung durch die Säure zulassen. Man hat daher empfohlen, viel Platinblechschnitzel oder gewundenen Platindraht in die Retorte zu geben. Da jedoch solche Platinblechschnitzel gewöhnlich gar nicht, Platindraht immer nur in unzureichender Menge zur Disposition stehen, so hat man Quarz, Glas, Kiessand

in erbsen- und linsengrossen Stückchen als Surrogat versucht und zwar mit einigem günstigen Erfolge. Von diesen drei letzteren Mitteln gebe ich nur dem reinen Quarz den Vorzug, denn Glas ist nicht immer rein, wird in seiner zerkleinerten Form stets von der Säure angegriffen und kann in seinen Bestandtheilen Stoffe darbieten, welche auf die Arsensäure reducirend wirken. Der Kiessand ist am wenigsten rein, und fand ich, als ich einen solchen, vorher mit Salzsäure gereinigten anwendete, dass er Fluorcalcium enthielt, denn die Innenwandung der Retorte erwies sich nach der Destillation corrodirt und matt, obgleich die verwendete rohe Schwefelsäure frei von Fluorwasserstoff war. Hat man weder Platin, noch Quarz zur Hand, so empfehle ich kleine enge reine Reagircylinder, welche am Boden durchlöchert oder welche halb durchbrochen sind, genug, welche immer noch eine Röhre bilden. Von diesen Trümmern gebe man wenigstens soviel in die bereits mit einem Theil der Säure beschickte Retorte, dass sie $^2/_3$ des ganzen zu destillirenden Säurevolums einnehmen. Man legt die Retorte mit ihrer oberen Wölbung auf einen Strohkranz, so dass der Schnabel in schräger Lage nach oben gerichtet ist, und lässt dann die aus dünnem Glase bestehenden Reagircylinderstücke in dem Schnabel hinunter in die Säure rutschen.

Nach PELLOGIO wird das stossende Kochen leicht dadurch verhindert, dass man in den Tubus der Retorte ein Glasrohr einsetzt, welches bis fast auf den Boden der Retorte reicht und welches ausserhalb seitwärts rechtwinklig umgebogen und am äussersten Ende zu einem offenen feinen Haarröhrchen ausgezogen ist. Da hier in den Tubus kein Kork zur Verwendung kommen darf, so muss ein durchbohrter Glasstopfen benutzt und die Glasröhre in die Durchbohrung des Stopfens eingekittet werden. Zwar habe ich mit dieser Vorrichtung einen Erfolg nicht erzielen können, andere jedoch halten sie für sehr praktisch.

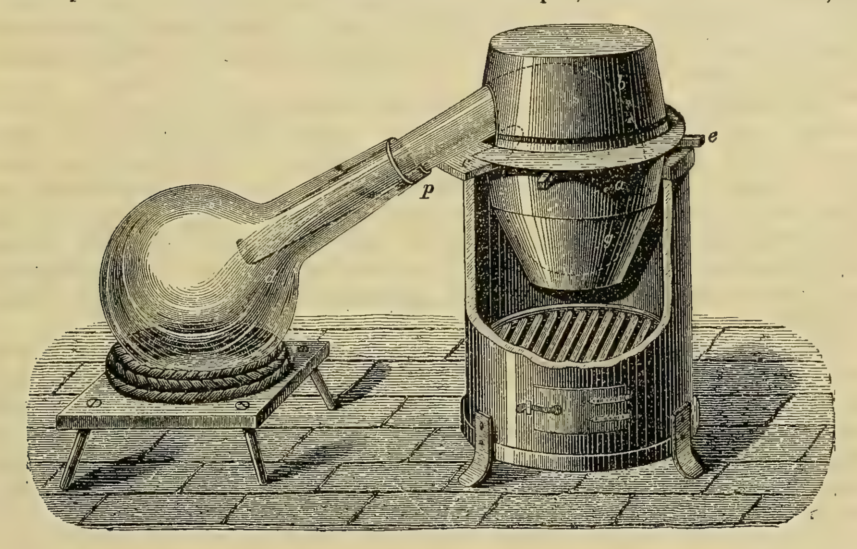
Rectification der rohen Säure.

Unter Beachtung der vorerwähnten Punkte mag der Arbeiter ohne Bedenken an die Rectification der rohen Säure herantreten.



Die rohe Englische Schwefelsäure, in welcher etwa vorhandene Schwefligsäure und Arsenigsäure mittelst der Kalihypermanganatlösung in Schwefelsäure und Arsensäure verwandelt sind, und welche durch Verdünnung mit $^1/_8$ Vol. Wasser und Absetzenlassen von der grössten Menge Bleisulfat befreit ist, giesst man in die aufgerichtete, auf einem Strohkranze stehende, nicht tubulirte Retorte mit Hilfe eines Glasrohres, dem man einen Trichter aufgesetzt hat. Eine Person hält das Glasrohr, eine andere besorgt das Eingiessen. Nach dem Eingiessen lässt man die Säure aus dem Glasrohre gut abtropfen und zieht dieses behutsam zurück, so dass ein Benetzen des Retortenschnabels mit der Säure nicht stattfinden kann. Bei Anwendung von Quarz oder Platinschnitzel schüttet man diese vor der Säure in die Retorte. Dann legt man eine circa 1,3 Centim. dicke Schicht Asbest in einer Ausdehnung von 4—5 Centim. auf den Grund der Kapelle, setzt die Retorte darauf und lässt sie, während man die Retorte in der nöthigen Lage hält, von einer anderen Person mit trocknem Sande umschütten, häuft den Sand so hoch, als angeht, um die Retorte an und bedeckt die Kapelle mit einer irdenen Schüssel. Wenn Form der Kapelle und Grösse der Retorte es zulassen, so ist es sogar zweckmässig, auch die obere Retortenwölbung mit Sand zu bedecken, so dass die Retorte ganz und gar von

Sand bedeckt ist. Hierbei ist zu beachten, dass die Sandschicht, welche den unteren Retortenbauch umgiebt, möglichst dünn, höchstens 1 Centim. dick sein soll. Würde diese Dicke eine doppelt so starke werden, dann lässt sich dieser Uebelstand dadurch ausbessern, dass man in Stelle des Sandes Eisenfeile benutzt. Hat man eine öftere Wiederholung der Schwefelsäuredestillation in Aussicht genommen, so wird man gut thun, sich eine passende Kapelle aus Schwarzblech (*a*), wie solche in folgender Abbildung angegeben ist, anfertigen zu lassen. Die konische Verengung des unteren Theiles (*g*) dieser Kapelle ist willkommen, weil sie hier eine sehr dünne Sandschicht möglich macht und dadurch das Kochen von den Seiten aus erleichtert. Die Retortenwölbung oder die Kapelle bedeckt man mit einem irdenen Topfe, dessen Rand man da, wo



der Schnabel der Retorte hervortritt, mittelst einer Drahtzange mit einer passenden Auslückung versehen hat. Der Kapellenrand liegt auf einem Eisenringe mit 3 oder 4 Stäben (*e*) zum Zweck der Stellung der Kapelle auf einen Windofen, in welchem die Heizung durch Holzkohlen unterhalten wird. Um die Hitze von dem Retortenschnabel abzuhalten, legt man demselben einen Thonscherben oder ein Dachziegelstück (*c*) unter. Ein Kolben wird nun ohne Lutum vorgelegt, jedoch möglichst so, dass der Retortenschnabel mindestens bis an oder in den Bauch des Kolbens hinabreicht.

Nachdem die Destillationsvorrichtung in einer der besprochenen Weisen geordnet ist, beginnt man mit der Feuerung. Der Retorteninhalt geräth zuerst in leichtes Sieden und wässrige Dämpfe, begleitet von einer verdünnten Schwefelsäure und salpetrigen Dämpfen, treten in die Vorlage, welche man daher mit kaltem Wasser abkühlt. Sobald die Wasserdämpfe nicht mehr auftreten, was man erkennt, wenn man die Vorlage an der oberen Wölbung mit einem kalten feuchten Tuche berührt, und dadurch an der Innenseite der abgekühlten Fläche keine Verdichtung von Feuchtigkeit stattfindet, hat die Schwefelsäure ziemlich den Concentrationspunkt erreicht, wo sie bei 325—327° siedet und sie als Schwefelsäurehydrat überdestillirt. Dieser Punkt ist überhaupt nahe, wenn sich ungefähr $^1/_6$ von dem Volum der eingelegten, nach der oben gegebenen Vorschrift verdünnten Schwefelsäure in der Vorlage angesammelt hat. Nun nimmt eine Person die Vorlage ab und eine andere legt sogleich eine leere, trockene,

nicht zu kalte und nicht zu kleine Vorlage an. Das Schwefelsäurehydrat fliesst nun in einzelnen Tropfen aus dem Retortenschnabel in die Vorlage, welche kaum einer Abkühlung bedarf. Nur in dem Falle, wenn die Vorlage sich mit weisslichem Dampfe füllen sollte, legt man auf die obere Wölbung der Vorlage ein leinenes feuchtes Tuch, auf das man kaltes Wasser tropfenweise auffallen lässt. Hierbei sorge man aber auch, dass das von dem Kühltuche abfliessende Wasser nicht an der Kolbenwandung dahin abfliesst, wo im Innern der aus dem Retortenschnabel abfallende Schwefelsäuretropfen auffällt. Dieser Tropfen hat immer noch eine Temperatur von mindestens 200° und in Folge einer Abkühlung des Glases von aussen kann sehr leicht ein Zerreissen desselben an dieser Stelle stattfinden. Einige Chemiker empfehlen, die Vorlage mit etwas reiner Schwefelsäure zu beschicken, damit der heisse Tropfen in diese kalte Schwefelsäure niederfalle und abgekühlt werde. In kalter Jahreszeit ist die Luftkühlung gewöhnlich ausreichend.

Bei gleichmässig unterhaltener Feuerung destillirt man so lange, bis in der Vorlage von 10 Th. in Arbeit genommener roher Schwefelsäure 6 Th. angesammelt sind, oder bis das später eintretende Stossen in der Retorte zu heftig wird. Damit nicht in Folge der Erschütterung, welche die Retorte hierbei erleidet, der Retortenschnabel gegen den Hals der Kolbenvorlage schlägt und auf diese Weise die Vorlage gefährdet, ist es sehr zweckmässig, ein Paar Stücke welliggebogenes Platinblech (bei *P* Fig. auf Seite 137) zwischen Retortenschnabel und Kolbenhalsmündung einzuschieben und damit eine directe Berührung beider Glasflächen zu verhindern.

Wenn trotz aller Vorsicht in der Zusammenstellung des Apparates und in der Leitung der Destillation dennoch der Fall eintreten sollte, dass plötzlich aus der Kapelle Dämpfe hervortreten, so giesse man das Feuer unter der Kapelle aus. Wenn aber die Dämpfe sehr mächtig sind, so ist es das klügste, sich so schnell als möglich zu entfernen, die Thür des Laboratoriums aufzulassen, die Fenster von aussen aufzustossen und den Apparat seinem Schicksale zu überlassen, auch verhindere man die Annäherung jeder anderen Person.

Eigenschaften der officinellen reinen Schwefelsäure.

Die reine Schwefelsäure, wie sie die Pharmakopöe vorschreibt, ist farblos und geruchlos, beim Erhitzen völlig flüchtig und von 1,840 specifischem Gewicht. Letzteres giebt an, dass sie nicht stricte das einfache Schwefelsäurehydrat zu sein braucht. Es ist auch in der That sehr schwierig, bei der Destillation das erste Hydrat zu erreichen. Dieses geht gewöhnlich erst in dem letzten Drittel des Destillats über. Im Uebrigen kann der Fall eintreten, dass die aus dem Handel bezogene reine Schwefelsäure das spec. Gew. des einfachen Hydrats oder auch 1,844—1,841 aufweist. Diese Differenz dürfte keine Beanstandung erwarten lassen, wohl aber ist die Pharmakopöe zu tadeln, dass sie einen solchen Fall nicht in Erwägung zog und für das specifische Gewicht einen kleinen Spielraum liess.

Ueber Schwefelsäure im Allgemeinen.

Die Schwefelsäure (SO^3) erhält den theoretischen Namen Monothionsäure, die Schwefligsäure (SO^2) den Namen Monothionigsäure. Man unterscheidet ein Schwefelsäureanhydrid (SO^3), ein Schwefelsäurehalbhydrat ($2\,SO^3, HO$), welches in der rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure vertreten ist (siehe dies.), und ein Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO), welches durch die von der Pharmakopöe recipirte reine Schwefelsäure repräsentirt wird.

Wasserfreie Schwefelsäure	Schwefelsäusehydrat	Schwefelsäurehalbhydrat
SO^3	SO^3, HO	$2\,SO^3, HO$

Schwefelsäureanhydrid		Schwefelsäure		Nordhäuser Vitriolöl
SO_3	und	$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	geben	$\left.\begin{matrix} (SO_2'')_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$
SO_3	und	$SO_2'' \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$	geben	$\begin{matrix} SO_2'' \\ SO_2'' \end{matrix} \left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right.$

Das Schwefelsäureanhydrid gewinnt man bei Destillation des Nordhäuser Vitriolöls, wo es bei circa 35° in Dampf verwandelt wird und sich in der Vorlage in Gestalt einer weissen asbestartigen, sehr hygroskopischen und daher zerfliesslichen, bei 25° C. schmelzenden Masse verdichtet. Durch trockne Destillation des entwässerten Natronbisulfats ($NaO, 2\,SO^3$) kann es ebenfalls gewonnen werden, denn

Neutrales Natriumbisulfat		Natriumsulfat		Schwefelsäureanhydrid
$\begin{matrix} SO_2'' \\ SO_2'' \end{matrix} \left\{\begin{matrix} O\,Na \\ O \\ O\,Na \end{matrix}\right.$	zerfällt in	$SO_2'' \left\{\begin{matrix} O\,Na \\ O\,Na \end{matrix}\right.$	und	SO_3

Es ist wegen seiner energischen Verwandtschaft zum Wasser eine sehr ätzende und daher auch giftige Substanz. In Wasser geworfen zischt es wie das in Wasser eintauchende glühende Eisen.

Das Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) bildet eine völlig farblose, wie fettes Oel fliessende, geruchlose, selbst bei starker Verdünnung sehr sauer schmeckende, äusserst hygroskopische und daher auch ätzende Flüssigkeit, welche bei 15° ein spec. Gew. von 1,8435 hat. Es erstarrt bei — 35° zu regelmässigen sechsseitigen Prismen und kocht bei + 327°. Es wirkt zerstörend auf die allermeisten organischen Stoffe und Gebilde, indem es denselben Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, entzieht, und Kohlenstoff oder eine kohlenstoffreichere Substanz abscheiden. Daher die Schwärzung organischer Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Bei gleichzeitigem Einfluss von Wärme wirkt der Kohlenstoff reducirend auf die Schwefelsäure, diese in Schwefligsäure überführend. Beim Erhitzen mit Schwefel, Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer wird sie ebenfalls zu Schwefligsäure reducirt, dagegen sind Gold und Platin ohne Wirkung auf sie. Im mit Wasser verdünnten Zustande löst sie viele Metalle, wie Eisen, Zink, Nickel etc., unter Wasserstoffentwickelung, in der Wärme zum Theil unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf.

Prüfung der reinen Schwefelsäure nach der Pharmakopöe.

Die Pharmakopöe beschränkt die Prüfung der reinen officinellen Schwefelsäure auf Verunreinigungen mit:

1) Sulfaten der Alkalien, Erden und Metalle, welche bei einer Vermischung der Säure mit einem dreifachen Volum Weingeist abgeschieden werden. Die Mischung lässt man eine Stunde stehen und beobachtet sie alsdann.

2) Metalloxyden, wie des Bleis, Kupfers, Antimons, Arsens, und mit Selenigsäure, welche bei Vermischung der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff durch irgend eine farbige Trübung oder Fällung erkannt werden. Bei Gegenwart von Arsensäure würde die Abscheidung des Schwefelarsens nur nach längerer Digestion erfolgen.

Die Sulfate des Eisenoxyduls und Zinkoxyds, welche aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, dürften in der Probe 1 beim Vermischen mit Weingeist zur Abscheidung gelangt sein.

3) Salpetrigsäure und Salpetersäure, zum Theil auch auf Stick-

TABELLE

des Säureprocentgehalts der Schwefelsäure von verschiedenem spec. Gew. Schwefelsäurehydrat = SO^3, HO; Schwefelsäureanhydrid = SO^3. Temperatur 17,5 ° C. nach HAGER.

SO^3, HO	spec. Gewicht	SO^3	SO^3, HO	spec. Gewicht	SO^3	SO^3, HO	spec. Gewicht	SO^3
100	1.841	81.6	66	1.559	53.8	32	1.235	26.1
99	1.840	80.8	65	1.547	53.0	31	1.227	25.3
98	1.839	80.0	64	1.536	52.2	30	1.219	24.5
97	1.838	79.2	63	1.525	51.4	29	1.211	23.6
96	1.837	78.3	62	1.514	50.6	28	1.202	22.8
95	1.835	77.5	61	1.503	49.8	27	1.194	22.0
94	1.833	76.7	60	1.493	49.0	26	1.186	21.2
93	1.830	75.9	59	1.482	48.1	25	1.178	20.4
92	1.826	75.1	58	1.471	47.3	24	1.170	19.6
91	1.821	74.3	57	1.461	46.5	23	1.163	18.7
90	1.815	73.4	56	1.450	45.7	22	1.155	17.9
89	1.808	72.6	55	1.440	44.9	21	1.147	17.1
88	1.800	71.8	54	1.430	44.0	20	1.140	16.3
87	1.791	71.0	53	1.420	43.2	19	1.132	15.5
86	1.782	70.1	52	1.411	42.4	18	1.125	14.7
85	1.774	69.4	51	1.401	41.6	17	1.117	13.8
84	1.765	68.5	50	1.392	40.8	16	1.110	13.0
83	1.755	67.7	49	1.382	40.0	15	1.103	12.2
82	1.744	66.9	48	1.373	39.2	14	1.095	11.4
81	1.733	66.1	47	1.364	38.3	13	1.088	10.6
80	1.722	65.3	46	1.354	37.5	12	1.081	9.8
79	1.711	64.4	45	1.345	36.7	11	1.074	9.0
78	1.699	63.6	44	1.336	35.9	10	1.067	8.1
77	1.688	62.8	43	1.328	35.1	9	1.060	7.3
76	1.676	62.0	42	1.319	34.3	8	1.053	6.5
75	1.665	61.2	41	1.310	33.4	7	1.046	5.7
74	1.653	60.4	40	1.302	32.6	6	1.039	4.9
73	1.641	59.6	39	1.293	31.8	5	1.032	4.1
72	1.629	58.7	38	1.285	31.0	4	1.025	3.2
71	1.617	57.9	37	1.276	30.2	3	1.019	2.4
70	1.605	57.1	36	1.268	29.4	2	1.012	1.6
69	1.593	56.3	35	1.260	28.5	1	1.006	0.8
68	1.582	55.5	34	1.251	27.7	0.5	1.003	0.4
67	1.570	54.7	33	1.243	26.9	0	0.000	0

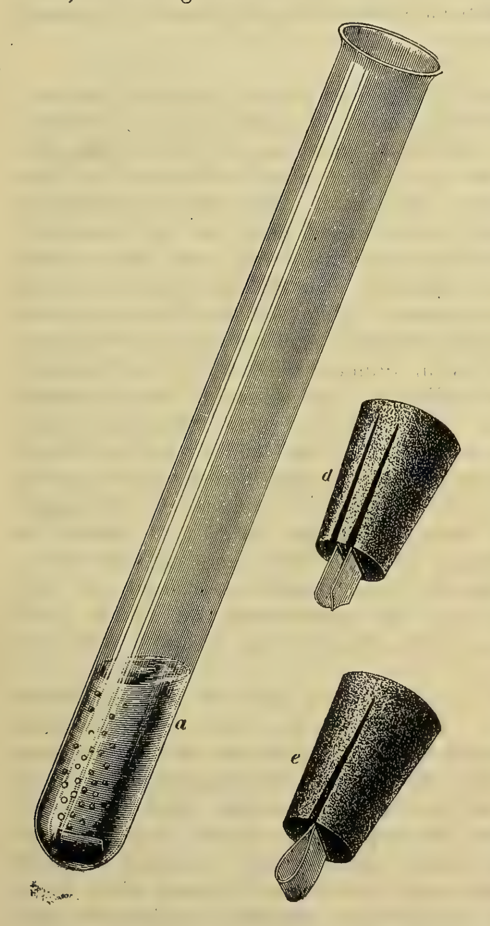
Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1 ° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Schwefelsäure von

86 bis 100 Proc. Säurehydrat um ungefähr 0,0014
75 — 85 „ » „ 0,0012
40 — 74 „ „ „ 0,001
30 — 39 „ „ „ 0,00075
20 — 29 „ „ „ 0,00045
10 — 19 „ „ „ 0,00027.

stoffoxyd. Diese häufigen Begleiter der Schwefelsäure lässt die Pharmakopöe speciell mit Indigolösung erforschen. 5—6 CC. der Schwefelsäure werden mit einigen Tropfen Indigolösung gefärbt und schwach erwärmt. Bei Gegenwart jener Stickstoffoxyde geht die blaue Farbe in eine gelbliche über.

4) Schwefligsäure, Stickstoffoxyd, Salpetrigsäure und auch Arsenigsäure entfärben die Kalihypermanganatlösung, welche der verdünnten und erhitzten Schwefelsäure zugesetzt wird. Soll die Reaction auf Stickstoffoxyde mit derselben Probe gewonnen werden, so ist die mit Kalihypermanganatlösung tingirte und erwärmte verdünnte Schwefelsäure mindestens 20 Minuten bei Seite zu stellen. Die Prüfung mit Kalihypermanganat kann bequem mit der folgenden auf Arsen combinirt werden.

5) Arsenigsäure und Arsensäure. Eine rohe arsenhaltige Schwefelsäure enthält gewöhnlich beide Säuren des Arsens zugleich, in der rectificirten trifft man fast immer nur Arsenigsäure an. Ist eine reine Schwefelsäure zu verwerfen, welche mit Schwefelwasserstoff oder Kalihypermanganat eine Reaction giebt, so wäre die specielle Reaction auf Arsenigsäure überflüssig, denn diese Säure giebt mit Schwefelwasserstoff und Kalihypermanganat prompte Reactionen. Wenn die Pharmakopöe dennoch eine besondere Reaction auf Arsenigsäure angiebt, so könnte man daraus den Schluss ziehen, dass sie auf die vorhergehenden Reactionen und Verunreinigungen weniger Gewicht lege. Dies ist jedoch keineswegs der Fall und das Uebersehen der Arsensäure, welche in einer käuflichen reinen Schwefelsäure auch neben Arsenigsäure vorkommen kann, aus der Eile erklärlich, mit welcher die Pharmakopöe berathen und bearbeitet wurde. Es hätte ja genügt zu sagen: *ne arsenium contineat.*



Vorrichtung der Prüfung der Schwefelsäure auf Schwefligsäure und Arsen nach HAGER. *a* Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und einige Zinkstückchen. *d* zweimal gespaltener Kork mit zwei Streifen Papier, das abgerundete mit Bleiessig, das zugespitzte mit Silbernitratlösung bestrichen. *e* ein einmal gespaltener Kork nur mit einem Papierstreifen versehen.

Die Pharmakopöe verweist auf die Methode der Prüfung, welche sie für die reine Salzsäure gegeben hat. Wie wenig diese Methode ein sicheres Resultat giebt, habe ich schon S. 78 u. 79 erklärt; man führe sie daher wie folgt aus. In einen 15—20 Cm. langen und circa 1,4 Cm. weiten Reagircylinder gebe man circa 1 CC. der Schwefelsäure und 5 CC. destillirtes Wasser, mische und

gebe zu der warmen Flüssigkeit 2—3 Tropfen Kalihypermanganatlösung. Findet Entfärbung statt, so ist eine oder die andere der oben unter 3) angegebenen Verunreinigungen gegenwärtig. Man tröpfelt noch so viel Kalihypermanganatlösung hinzu, als entfärbt wird und bis die verdünnte Säure einen röthlichen Farbenton bewahrt. Nachdem man nun noch 4—5 CC. destillirtes Wasser dazugemischt hat und die Mischung überhaupt völlig erkaltet ist, wirft man ein Stückchen reinen Zinks dazu und setzt einen zweimal gespaltenen Kork mit 2 Pergamentpapierstreifen, den einen mit Bleiessig, den anderen mit Silbernitratlösung betupft, auf. Der erstere Papierstreifen mit Bleiessig dient auch hier, wie schon S. 80 erwähnt ist, als Controle. War die Schwefelsäure gegen Kalihypermanganatlösung reactionslos, so ist auch der Papierstreifen mit Bleiessig ganz überflüssig. Wenn im Verlaufe von 15 Minuten der Wasserstoffentwickelung die Schwärzung des Silberpapiers eingetreten ist, kann die Gegenwart des Arsens nicht mehr bezweifelt werden.

Prüfung der rohen Säure auf Arsen.

Die Prüfung der rohen Schwefelsäure auf Arsen lässt die Pharmakopöe mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligen, von den Verunreinigungen mit Schwefligsäure, den Oxyden des Stickstoffs, Bleisulfat, Antimonoxyd, Alkalisulfaten dagegen sieht sie ab, weil die eine oder die andere dieser Substanzen in einer Englischen Schwefelsäure stets vorhanden sein wird. Was den vorgeschriebenen Prüfungsmodus auf Arsen anlangt, so ist derselbe nicht nur ein unsicherer, auch ein Zeit raubender, für Apothekenrevisoren daher ein sehr unbequemer. Die mit Wasser verdünnte Säure setzt Bleisulfat, das für die Reaction störend ist, ab. Dieses wird durch Filtration getrennt. Dann soll das Filtrat an einem lauwarmen Orte mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden, gewiss die unangenehmste Arbeit. Der nach einer oder mehr Stunden abgesetzte Schwefelniederschlag besteht bei Gegenwart von Schwefligsäure aus Schwefel, bei Gegenwart von Antimonoxyd aus Schwefelantimon, bei Gegenwart von Selenigsäure (und Abwesenheit von Schwefligsäure) aus Schwefelselen und endlich bei Gegenwart von Säuren des Arsens aus Schwefelarsen. Sämmtliche Niederschläge sind in der Färbung nicht auffallend abweichend, in ihrer Mischung werden sie immer eine Aehnlichkeit mit Schwefelarsen haben. Um nun darin das letztere zu unterscheiden, muss man den Niederschlag in einem Filter sammeln, mit Wasser auswaschen und dann mit einer Lösung des Ammoncarbonats übergiessen, welches bekanntlich nur Schwefelarsen löst. Das ammoniakalische Filtrat giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, wenn es Schwefelarsen enthält.

Diese langschweifige Methode des Arsennachweises lässt sich sehr gut durch die kurze BETTENDORF'sche ersetzen. Man giebt in ein weites Reagirglas circa 4 CC. der rohen Schwefelsäure, verdünnt mit einem gleichen Volum destillirtem Wasser und tröpfelt zu der noch heissen Mischung Kalihypermanganatlösung so oft hinzu, als Entfärbung stattfindet und die Flüssigkeit endlich gefärbt erscheint. Hierauf giebt man circa 2 Gm. reines Kochsalz hinzu, nach einigen Augenblicken 1,5—2 Gm. Zinnchlorür und erhitzt unter gelinder Agitation bis fast zur Lösung. Bei Gegenwart von Arsen wird die braune Trübung nicht lange auf sich warten lassen. Diese Probe ist in wenigen Minuten beendet und zeigt das Arsen mit derselben Schärfe wie Schwefelwasserstoff an. Wie ich schon früher erwähnte, ist eine völlig arsenfreie rohe Schwefelsäure eine sehr seltene Waare. Man wird sich genöthigt sehen, eine Revisionsschwefelsäure für pharmaceutische Zwecke und eine Säure für den Handverkauf zu halten.

In der rohen Schwefelsäure angetroffene Verunreinigungen sind noch: Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Thalliumoxyde. Der Nachweis der

letzteren soll nach CROOKES in folgender Weise geschehen: Man verdünnt circa 300 Gm. der Säure mit einem dreifachen Volum Wasser, übersättigt mit Ammon, dann mit Schwefelammonium, digerirt und prüft den dunkelfarbigen Niederschlag spectralanalytisch. Auf Selengehalt zu prüfen, verdünnt man die Schwefelsäure mit einem gleichen Volum Wasser, versetzt mit concentrirter Salzsäure, erhitzt bis zum Kochen, setzt dann etwas Schwefligsäure oder Natronsulfit hinzu und erwärmt. Selen scheidet als gelbröthlicher oder rother Niederschlag aus.

Selensäure		Chlorwasserstoff		Chlor		Wasser		Selenigsäure
SeO^3	u.	HCl	geb.	Cl	u.	HO	u.	SeO^2
$\left.\begin{matrix}SeO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	u.	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$	geb.	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$	u.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	u.	$\left.\begin{matrix}SeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Selenigsäure		Schwefligsäure		Schwefelsäure		Selen
SeO^2	und	$2\,SO^2$	geben	$2\,SO^3$	und	Se

Selenigsäure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Schwefelsäure		Selen
$2\left(\left.\begin{matrix}SeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$	u.	$4\,SO_2$	u.	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	geb.	$4\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$	u.	$\left.\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\right\}$

Aufbewahrung der conc. Schwefelsäure.

Die reine wie auch die rohe Schwefelsäure gehören zu den *Separandis* und müssen abgesondert neben der Salzsäure und Salpetersäure aufbewahrt werden. Die Aufbewahrungsgefässe sind Glasflaschen mit gutschliessenden Glasstopfen, und ist es zweckmässig, den Hals der Flasche mit der reinen Säure durch Ueberdecken mit einer Glasglocke von der Atmosphäre abzuschliessen, denn die Säure ist nicht nur äusserst hygroskopisch, sie zieht auch mächtig das in der Luft befindliche Ammon an. Der weissliche Salzbesatz, den man oft an dem Flaschenrande antrifft, ist nichts weiter als Ammonsulfat. Beim Ausgiessen der Säure aus dem Standgefäss beachte man die Vorsicht, zuvor die Flasche so zu neigen, dass die Tropfen dünner Säure, welche sich durch Wasseranziehung aus dem beim früheren Ausgiessen der Säure auf dem Flaschenrande hängen gebliebenen Tropfen gebildet haben, auf die Erde abfliessen. Damit verhütet man ein Betropfen der Kleider oder des Receptirtisches und auch das Zurückfliessen der dünnen Säure in die concentrirte.

Zu erwähnen ist, daran fest zu halten, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten, in Körben stehenden Glasballons nie von einem Arbeiter auf dem Rücken tragen und transportiren zu lassen. An je einem Korbe sollen zwei Arbeiter anfassen. In meinem Leben sind mir zwei Fälle bekannt geworden, wo der Bauch des Ballons beim Tragen auf dem Rücken eingedrückt und die Arbeiter lebensgefährlich beschädigt wurden.

Anwendung und Dispensation der Schwefelsäure.

Die rohe concentrirte Schwefelsäure erfordert in Rücksicht auf ihre Anwendung und auch besonders in Betreff der Abgabe an das Publikum die grösste Vorsicht, denn sie ist eine äusserst corrodirende und deshalb auch giftige Flüssigkeit. Das Publikum gebraucht sie meist zur Bereitung von Stiefelwichse, zum Scheuern kupferner Küchengeräthe, auch zuweilen zum Aetzen von Warzen. Es ist jedenfalls die Pflicht des Apothekers, vor der Abgabe über den beabsichtigten Gebrauch Erkundigungen einzuziehen und zur Vorsicht zu mahnen, niemals aber diese Säure in Tassenköpfen, Schnaps- oder Trinkgläsern in Sonderheit an Kinder abzugeben. Sollte sie zur Instandsetzung der Platinfeuerzeuge gefordert werden, so ist der Verkauf der reinen Säure zu empfehlen, denn der Wasserstoff der unreinen Säure verdirbt sehr bald den Platinschwamm und enthält nicht selten Schwefelwasserstoff oder Arsenwasserstoff. Die Viehkurirer haben mitunter Vorschriften, nach welchen die concentrirte Säure mit Terpen-

thinöl oder anderen ätherischen Oelen gemischt werden soll. Eine Mischung dieser Art kann, ohne genügende Vorsicht bewerkstelligt, nicht nur eine Explosion, sondern selbst auch eine Entzündung zur Folge haben. In der Kälte gelingt sie oft für den Augenblick, sie wird aber in kürzerer oder längerer Zeit darauf in die gefahrdrohende chemische Action eintreten. Solche Mischungen besorgt man im Freien in einem offenen Porcellangefäss und zwar mit der Vorsicht, dass man erst die Schwefelsäure mit einem doppelten Volum Rüböl mischt und nach dem Abkühlen die Mischung mit dem Terpenthinöl, welches unter Umrühren nur in kleinen Portionen zuzusetzen ist, vornimmt. Die Schwefligsäure enthaltenden Dämpfe aus diesen Mischungen sind den Lungen äusserst schädlich. Die technische und technisch-chemische Anwendung der Schwefelsäure ist eine ausserordentlich grosse.

Die reine Schwefelsäure ist für den medicinischen innerlichen und äusserlichen Gebrauch bestimmt, wird aber dazu, ausser als Aetzmittel, niemals in concentrirter Form, immer nur in Verdünnung als *Acidum sulfuricum dilutum* oder als *Mixtura sulfurica acida* verordnet. Man vergleiche dieselben. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Darstellung von *Acidum sulfuricum dilutum*, *Mixtura sulfurica acida*, *Tinctura aromatica acida*, *Extractum Aloës Acido sulfurico correctum*, *Mixtura vulneraria acida etc.*

Acidum sulfuricum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure. Acĭdum sulfurĭcum dilūtum. Spirĭtus Vitriŏli. *Acide sulfurique dilué. Diluted sulphuric acid.*

Nimm: Reine Schwefelsäure einen (1) Theil und destillirtes Wasser fünf (5) Theile.

Es werde die Säure vorsichtig und allmälig in das mit einem Glasstabe bewegte Wasser eingetröpfelt.

Sie sei von 1,113 bis 1,117 specifischem Gewicht.

Die verdünnte Schwefelsäure ist überhaupt die Form, in welcher die Schwefelsäure innerlich zur Anwendung kommt. Sollte ein Arzt auf dem Recepte irgend einmal das *dilutum* vergessen, so ist stets nur die verdünnte Säure zu dispensiren, wenn die Arznei für den innerlichen Gebrauch bestimmt ist.

Die Pharmakopöe spricht von einer allmähligen und vorsichtigen Mischung des Wassers mit der Säure und zwar aus dem Grunde, weil bei diesen Mischungen eine ausserordentliche Wärmeentwickelung stattfindet, erklärlich aus dem Bestreben des Schwefelsäuremonohydrats, welches die reine concentrirte Schwefelsäure repräsentirt, eine grössere Menge Wasser zu binden und ein mehrfaches Hydrat zu bilden. Beim schnellen Mischen von 1 Th. Wasser mit 2 Th. Schwefelsäuremonohydrat findet bei mittlerer Temperatur eine Erhitzung bis circa zu 125° statt, beim Mischen gleicher Theile steigt die Erhitzung nur bis auf circa 110°. Bei einer Mischung von 1 Th. der concentrirten Säure mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser geht die Erhitzung kaum über 55° hinaus. Diese Temperaturen gelten nur für Mischungen kleiner Quantitäten, auf welche eine von Aussen hinzutretende Abkühlung stets eine grössere ist. Das Gefähr-

liche der Mischung liegt eben in der Berührung kleiner Mengen Wasser mit der grösseren Menge Säure, wo eine Erhitzung des zutretenden Wassers den Wasserkochpunkt übersteigt und eine plötzliche Wasserdampfbildung ein explosionsartiges Spritzen der Flüssigkeit verursachen kann. Die gegenseitige Berührung kleiner Mengen Wasser mit grösseren Mengen der concentrirten Säure findet statt, wenn man das Wasser zur Säure giesst. Daher schreibt sich nun der Grundsatz des praktischen Chemikers und Pharmaceuten, die concentrirte Schwefelsäure stets nur in dünnem Strahl zum Wasser zu giessen. Bei dieser Vorsicht wird wohl ein Zischen, aber niemals ein gefährliches Spritzen stattfinden und dies um so weniger, wenn man das Wasser während des Säurezuflusses (vermittelst eines Glasstabes) in einer wirbelnden Bewegung erhält.

Die Mischung in dieser Weise macht man bei grösseren Mengen in einem Stehkolben oder einer porcellanenen Schale, jedoch bei Mengen von z. B. 30—40 Gm. Säure und 150—200 Gm. destillirtem Wasser kann sie bei dünnem einfallenden Säurestrahl auch in dem Standgefässe vorgenommen werden, wofern der Boden dieses Gefässes nicht zu dick ist, das Glas überhaupt auf der Hütte eine gute Abkühlung erfahren hat.

Wenn das specifische Gewicht der reinen Schwefelsäure 1,840 bei 15° C. war, hat die Verdünnung mit der fünffachen Menge Wasser ein specifisches Gewicht von 1,113 bei 15° und von 1,111 bei 20°. Da die Pharmakopöe für das specifische Gewicht der verdünnten Säure einen Spielraum von 1,113—1,117 lässt, so giebt sie damit zu, dass die reine concentrirte Säure auch das Monohydrat oder von höherem specifischem Gewicht als 1,840 sein darf. Wenn die Pharmakopöe in diesen Beziehungen keine Uebereinstimmung herstellte, so hat das seinen Grund in der ohne alle Prüfung geschehenen Reception der Angaben der *Pharmacopoea Borussia editio septima.* Andererseits ist zu erwägen, dass das spec. Gew. einer 16,66 Proc. Schwefelsäurehydrat enthaltenden Säure, wie es die verdünnte Säure der Pharmakopöe doch sein sollte, bei 15° 1,1146—1,115 beträgt, dass also eine 16,66procentige Säure von 1,117 spec. Gew. garnicht existirt. Zwar habe ich schon in dem Commentar zur Preuss. Ph. (1865) auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, jedoch glaube ich nicht, dass bei der Bearbeitung der *Pharmacopoea Germanica* darauf irgend Rücksicht genommen wurde.

Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, zwar sehr saure, aber nicht ätzende Flüssigkeit, welche in Betreff ihrer Reinheit sich gegen Reagentien wie die reine concentrirte Säure verhält. Ihr specifisches Gewicht ist bei 15° 1,112—1,114.

Anwendung.

Man giebt die verdünnte Schwefelsäure bei Verdauungsstörungen (Dyspepsie), Magenkatarrh, Lungen- und Magenblutungen, Diarrhoe, febrilen, gastrischen und typhösen Leiden, bei verschiedenen Leiden der Haut, Bleikolik. Die Dosis ist 5—10—25 Tropfen oder 0,3—0,6—1,5 Gm. zwei bis vierstündlich in Mixturen und in einer Verdünnung von 1 der verdünnten Säure auf 50—100, im Getränk von 1 auf 150—300. Aeusserlich kommt sie zur Anwendung bei verschiedenen Hautleiden, juckenden Exanthemen, Lähmungen, Gelenkwassersucht, Gicht, Ischias unverdünnt und verdünnt oder mit der 7—15fachen Menge Fett vermischt, auch als Pinselsaft mit der 10—20fachen Menge Honig oder anderen Menstruen verdünnt bei blutendem Zahnfleisch, Mundfäule, Aphthen (greift aber die Zähne zu sehr an). Als Mittel für Säufer, um diesen einen Ekel vor Branntwein zu bewirken, hat sie sich nicht bewährt. Ein zu starker längerer Ge-

brauch zerstört die Verdauung, und grosse Gaben zu 10—40 Gm. wirken gleichsam giftig. Pillenmassen mit verdünnter Schwefelsäure müssen in Porcellanmörsern angestossen werden.

Acidum sulfuricum fumans.

Rauchende Schwefelsäure. Nordhäuser Schwefelsäure. Nordhäuser Vitriolöl. Acĭdum sulfurĭcum Nordhusiānum s. Nordhusiense. *Acide fumant de Nordhousen ou de Saxe ou d'Allemagne. Fuming sulphuric acid.*

Eine bräunliche, wie Oel fliessende, weissliche, erstickende Dämpfe ausstossende Flüssigkeit von 1,860 bis 1,900 specifischem Gewicht.

Sie werde wie die rohe Schwefelsäure geprüft.

Sie werde in mit Glasstopfen wohl verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Geschichtliches. Die Darstellung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol war im 15. Jahrh. bereits dem BASILIUS VALENTINUS bekannt. In Nordhausen (im Regierungsbezirk Erfurt) wurde sie zuerst fabrikmässig betrieben, daher der Name Nordhäuser Vitriolöl.

Darstellung. Da in der Glühhitze alle schwefelsauren Salze der Metalloxyde und der Erden zersetzt werden, so lässt sich daraus auch rauchende Schwefelsäure, eine Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Schwefelsäurehydrat, darstellen. Die neutralen schwefelsauren Alkalien werden durch Glühhitze nicht zersetzt, dagegen lassen die Alkalibisulfate in starker Hitze die Hälfte ihrer Schwefelsäure frei und hinterbleiben als neutrale Sulfate. Es kann daher auch aus den Alkalibisulfaten rauchende Schwefelsäure dargestellt werden. Ferner erzeugt man sie zuweilen aus dem entwässerten Natronsulfat (Glaubersalz) durch Glühen mit Borsäure, wo sie als Nebenprodukt, das rückständige Natronborat aber behufs der Boraxbereitung als Hauptprodukt gesammelt wird.

Die älteste und billigste Darstellung ist die aus Eisensulfat oder Eisenvitriol, dem schwefelsauren Eisenoxydul. Die Gewinnung desselben siehe unter *Ferrum sulfuricum crudum.* Das krystallisirte Eisenoxydulsulfat ($Fe\,O, SO^3, HO + 6HO$) verliert beim Erhitzen leicht sein Krystallwasser, jedoch sehr schwierig sein Constitutionswasser, und während letzteres bei einer sehr starken Hitze entweicht, wird dieses auch zugleich von Schwefelsäuredämpfen begleitet. Das Produkt der trocknen Destillation aus dem entwässerten Eisenvitriol ist also nicht völlig wasserfreie Schwefelsäure, sondern immer ein Gemisch aus Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat. Da gleichzeitig eine theilweise Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd stattfindet und der hierzu erforderliche Sauerstoff einem Theile Schwefelsäure (SO^3) entzogen wird, so entsteht auch gleichzeitig Schwefligsäure (SO^2), welche gasförmig entweicht.

$$\underset{\text{Eisenoxydulsulfat}}{2\,(Fe\,O, SO^3)} \text{ geben } \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO^3} \text{ und } \underset{\text{Schwefligsäure}}{SO^2}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2\left(\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\Big)} \text{ geben } \underset{\text{Ferridoxyd}}{Fe_2\,O_3} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid}}{SO_3} \text{ und } \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid.}}{SO_2}$$

Die dampfförmige wasserfreie Schwefelsäure lässt man gewöhnlich durch eine con-

centrirte Englische Schwefelsäure absorbiren, aus welchem Process die rauchende Schwefelsäure, quasi ein Semihydrat, hervorgeht, denn

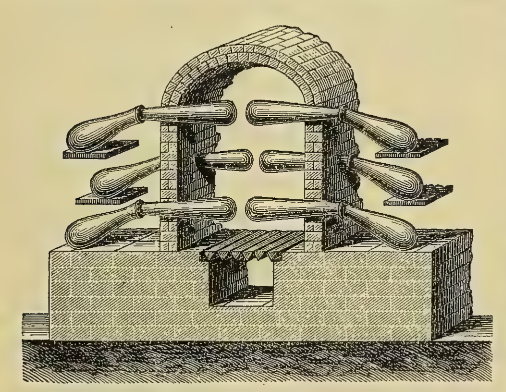
Schwefelsäurehydrat		Schwefelsäureanhydrid		Schwefelsäurehalbhydrat
SO^3, HO	und	SO^3	ergeben	$2\,SO^3, HO$

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{und} \quad SO_3 \quad \text{ergeben} \quad \begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ SO_2'' \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \}O \\ \\ \}O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} (SO_2'')_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$$

oder

Schwefelsäure		Schwefelsäure-anhydrid		rauchende Schwefelsäure.
$SO_2'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$	und	SO_3	ergeben	$\begin{matrix} SO_2'' \\ SO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$

Die Eisenvitriollösung oder die Mutterlaugen aus der Eisenvitriolbereitung werden zur Trockne eingedampft und längere Zeit erhitzt oder calcinirt, um das Eisensulfat theils möglichst wasserfrei zu machen, theils die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch den Sauerstoff der Luft zu fördern. Mit diesem calcinirten Eisenvitriol, calcinirtem Vitriolstein, werden zu je 1,25—1,5 Kilogm. feuerfeste thönerne Kolben oder etwas konische, an dem weiteren Ende geschlossene Röhren beschickt, und diese Gefässe in einer Zahl von 200 und mehr in den Brennofen gesetzt, welcher ein sogenannter Galeerenofen und so eingerichtet ist, dass die Kolben in mehreren Reihen übereinander eingesetzt werden können. Im Anfange der Heizung treten aus den Kolben unsichtbare Dämpfe der Schwefligsäure, begleitet von Dämpfen wasserhaltiger Schwefelsäure hervor, welche man gewöhnlich nicht auffängt; sobald aber die weisslichen Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure zum Vorschein kommen, legt man irdene Kolben als Vorlagen an, welche eine gewisse Menge Englischer Schwefelsäure enthalten. Die Fuge zwischen Kolben und Vorlage schliesst man mit einem Lutum aus Lehm oder aus Lehm und Sägespänen.



Brennofen zur Darstellung rauchender Schwefelsäure.

Nach circa 40 Stunden ist die Säure aus dem Vitriolstein ausgetrieben und die Kolben enthalten nun rothes Eisenoxyd mit Spuren Schwefelsäure, den sogenannten Todtenkopf oder Englisch-Roth *(Caput mortuum; Colcothar Vitrioli).* Nach der Abkühlung werden diese Kolben entleert, wiederum mit calcinirtem Vitriolstein beschickt, in den Brennofen eingesetzt und ihnen nach der ersten Anheizung dieselben Vorlagen mit ihrem Inhalte angelegt.

Dieser Modus wird noch 1—2mal wiederholt, wo dann die Säure in den Vorlagen mit wasserfreier Schwefelsäure hinreichend gesättigt ist. Auf diese Weise erlangt man ungefähr eine Ausbeute von fast 50 Proc. von dem Gewicht des calcinirten Vitriolsteins.

In neuerer Zeit destillirt man die rauchende Schwefelsäure vortheilhafter aus dem Eisenoxydsulfat oder Ferrisulfat, schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe^2 O^3, 3 SO^3$). Den vorerwähnten Todtenkopf mischt man mit einer doppelten Gewichtsmenge Englischer Schwefelsäure und stellt daraus unter mässiger Erhitzung ein möglichst wasserfreies Eisenoxydsulfat her, welches man wie den calcinirten Vitriolstein behandelt.

Das als Rückstand bei der Salpetersäuredarstellung aus Chilisalpeter (Natronnitrat) und Schwefelsäure gewonnene Natronbisulfat wird trocken und möglichst wasserfrei gemacht in Retorten gegeben, mit Englischer Schwefelsäure übergossen und erhitzt. Hier geht zuerst einfaches Schwefelsäurehydrat über, welches die bei verstärkter Hitze nachfolgende anhydrische Schwefelsäure aufnimmt und condensirt.

Natronbisulfat		Wasser		wasserfreies Natronbisulfat
$Na\,O, HO, 2\,SO^3$	giebt zuerst	HO	und	$Na\,O, 2\,SO^3$

wasserfreies Natronbisulfat — Natronsulfat — wasserleere Schwefelsäure

$$\mathrm{Na\,O, 2\,SO^3} \quad \text{giebt dann} \quad \mathrm{Na\,O, SO^3} \quad \text{und} \quad \mathrm{SO^3}$$

saures Natriumbisulfat — Wasser — neutrales Natriumbisulfat

$$2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{SO_2''}\\ \mathrm{Na\,H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}\right) \quad \text{geben zuerst} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{(SO_2'')_2}\\ \mathrm{Na_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$$

neutrales Natriumbisulfat — Natriumsulfat — Schwefelsäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{(SO_2'')_2}\\ \mathrm{Na_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} \quad \text{giebt dann} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{SO_2''}\\ \mathrm{Na_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} \quad \text{und} \quad \mathrm{SO_3}$$

Die rauchende Schwefelsäure wird gewöhnlich in Flaschen aus Steingut eingefüllt in den Handel gebracht.

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure bildet eine farblose, ölartig fliessende, an der Luft rauchende, unter 0° erstarrende, äusserst ätzende und daher giftige Flüssigkeit von 1,855 bis 1,865 specifischem Gewicht, bestehend aus dem einfachen Schwefelsäurehydrat und 12—16 Proc. Schwefelsäureanhydrid.

Das Rauchen ist die Folge der Verdunstung wasserfreier Schwefelsäure, welche sich theils mit der Luftfeuchtigkeit, theils mit dem in der Luft anwesenden Ammon verbindet und die sichtbaren Dämpfe darstellt. Durch diese Eigenschaft des Rauchens unterscheidet sich die rauchende Säure von der Englischen Schwefelsäure. Beim Erwärmen bis auf 40—50° wird alle wasserfreie Schwefelsäure gasförmig ausgetrieben, und geschieht die Erwärmung in einer Retorte mit Vorlage, so verdichtet sich das Schwefelsäuregas zu weissen, weichen, seidenglänzenden, asbestähnlichen Krystallen, welche bei 25° schmelzen und sich bei 35° verflüchtigen.

Die rauchende Säure zieht mit grösserer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an, als die Englische, sie wirkt auch stärker verkohlend auf organische, Kohlenstoff enthaltende Substanzen und färbt sich dabei braun bis schwarz. Giesst man einen Strahl der rauchenden Säure in Wasser, so erfolgt ein zischendes Geräusch, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Beim Eingiessen von Wasser in die Säure wird dasselbe zum Theil plötzlich in Dampf verwandelt unter heftigem, Säure umherspritzendem Geprassel. Bei grossen Mengen kann in einem solchen Falle das Geprassel bis zur heftigsten Explosion zunehmen. Ueberhaupt besitzt die Säure alle physikalischen Eigenschaften der Englischen Schwefelsäure in einem sehr erhöhten Maasse.

Bei 0° oder wenigen Kältegraden erstarrt die Säure theilweise oder ganz, indem sich ein Halbhydrat ($2\,SO^3, HO$) in Krystallen oder als eine Krystallmasse abscheidet, welche wiederum einer längeren Einwirkung einer Wärme von 20° bedarf, um in den flüssigen Zustand zurückzukehren.

Prüfung der rauchenden Schwefelsäure.

Die Pharmakopöe fordert eine **Prüfung**, wie solche für die Engliche rohe Schwefelsäure vorgeschrieben ist, sie darf also nicht Arsenigsäure enthalten. Die Prüfung wäre also in derselben modificirten Weise auszuführen, wie dies S. 142 von mir angegeben ist. Die Verdünnung der Säure mit Wasser zu diesem Zweck geschieht in der Weise, dass man sie aus einer kleineren Flasche in ihre 6—7fache Menge oder das 11—12fache Volum Wasser, welches sich in einem porcellanenen Kasserol befindet, nach und nach unter Umrühren eintröpfelt.

Die Verunreinigungen der rauchenden Säure können dieselben sein, wie bei der Englischen Schwefelsäure, da diese gewöhnlich bei der Darstellung verwendet wird. Besonders findet man Natron- oder Kalibisulfat als Verunreinigung oder als Verfälschung, nicht selten auch Flusssäure (Fluorwasserstoff), so dass sie das Glas der Aufbewahrungsgefässe total matt macht und die Glasstopfen einkittet.

Die Pharmakopöe hat das specifische Gewicht von 1,860—1,900 ohne alle Prüfung angenommen, weil ein solches von den Pharmakopöen, an welche sich

die *Ph. Germanica* anlehnt, ebenfalls angenommen ist. Schwerlich dürfte ein Revisor an eine Wägung herangehen, sollte er es dennoch thun, so sei er belehrt, dass eine Säure von mehr als 1,870 spec. Gew. bei 15° nicht existirt und dass das höhere specifische Gewicht auf einen starken Kalibisulfatgehalt deutet. Meine und die Wägungen Anderer ergaben, dass 1,855—1,865 Zahlen sind, wie sie eine gute rauchende Schwefelsäure im Handel aufzuweisen vermag.

Aufbewahrung.

Ueber die Aufbewahrung und Behandlung der rauchenden Schwefelsäure giebt es viel zu erinnern, damit man sich vor Unglück bewahrt. Der Aufbewahrungsort ist neben der Englischen Schwefelsäure in einem Raume, in welchem die Temperatur nicht bis auf 0° sinkt, also im Keller. Das Gefäss ist eine Flasche mit Glasstopfen, es muss also die in Steingefässen bezogene Säure in gläserne Flaschen umgegossen werden, was vorsichtig und mit Hilfe eines gläsernen oder porcellanenen Trichters geschieht. Die in den Trichter einfliessende Säure darf sich nicht darin ansammeln, und das Maass des Giessens muss so geleitet sein, dass die Säure sofort in das Gefäss vollständig einfliesst, denn bei gefülltem Trichter, wo also der Säurestrahl in eine Säureschicht hineinfällt, ereignet sich ein Spritzen von Säuretropfen, die in ziemlich weiten Curven davonspringen und leicht Gesicht, Augen, Kleider treffen können. Ferner ist die Jahreszeit zu beachten, in welcher die Säure vom Kaufmann entnommen wird. Hatte die Säure auf dem Transport eine Temperatur von 0° oder Kältegrade ausgehalten, so ist sie leicht zum Theil erstarrt. Die krystallinische Masse liegt am Grunde der Säure und sitzt meist auf dem Boden des Gefässes nicht fest. Beim Umgiessen fällt plötzlich diese Masse in der stark geneigten Flasche gegen die Oeffnung und schleudert flüssige Säure aus dieser heraus. Im Winter bezogene Säure muss, weil diese krystallinische Masse sehr langsam schmilzt, in dem nur locker verstopften Gefäss wenigstens einige Tage an einem Ort von circa 25° stehen, ehe man an das Umgiessen herangeht. Endlich ist daran zu erinnern, dass diese Säure sich in der Wärme verhältnissmässig stärker ausdehnt als das einfache Säurehydrat, es dürfen daher die Flaschen mit der Säure stets nur bis höchstens zu $^4/_5$ ihres Rauminhaltes angefüllt werden.

Anwendung.

Die Anwendung der rauchenden Schwefelsäure ist eine sehr beschränkte. Der Pharmaceut gebraucht sie zuweilen, um damit die Englische Schwefelsäure zu verstärken, diese in das Monohydrat überzuführen, oder zur Darstellung einer Indigolösung, wo er zweckmässiger sich einer wässrigen Lösung des Indigocarmins bedient. Im Handverkauf giebt man unter dem einfachen Namen Vitriolöl stets nur Englische Schwefelsäure ab. In der Technik wird sie von den Färbern nur zur Auflösung des Indigo gebraucht. 4—5 Th. der Säure lösen 1 Th. Indigo. In der Therapie findet sie heute keine Anwendung. Früher benutzte man sie als Aetzmittel.

Acidum tannicum.

Gerbsäure. Gallusgerbsäure. Gerbstoff. Tannin. Acĭdum gallotannĭcum. Acidum scytodephĭcum. Tannīnum. *Acide tannique. Tannic acid.*

Sie soll ein gelblich-weisses Pulver sein, welches erhitzt ohne Rückstand verbrennt, in Wasser leicht, schwerer in Weingeist löslich, und von säuerlicher Reaction ist. Die wässrige Lösung sei gänzlich oder fast klar und werde zuerst mit Weingeist, dann mit Aether versetzt nicht getrübt. Die mit Aether, welchem ein wenig Wasser zugesetzt ist, geschüttelte Säure muss eine etwas dickliche, in dem Aether sich absetzende Flüssigkeit liefern.

Geschichtliches. Die Eichenrinde, reich an Gerbstoff, welcher die Eigenschaft hat, sich mit dem Gewebe der thierischen Haut zu verbinden, dieselbe zu gerben, wurde schon im Alterthum zum Gerben und zur Lederbereitung benutzt, jedoch erst 1793 wurde von DEYEUX, später Professor der Pharmacie in Paris, das gerbende Prinzip der Eichenrinde erkannt, 1795 von SEGUIN näher erforscht und in den Galläpfeln nachgewiesen und daraus dargestellt. Sie nannten den Gerbstoff Tannine, abgeleitet von dem französischen *tanner*, gerben. *Acidum scytodephicum* oder *scytodepsicum*, welche Namen man später dem Gerbstoff beilegte, sind gebildet aus dem griechischen σκῦτος, Haut, und δέφω und δεψέω, gerben. PELOUZE erkannte den Gerbstoff als eine Säure (1834) und gab eine sehr gute Vorschrift zu seiner Darstellung aus den Galläpfeln, nach welcher letztere mit einem Gemisch aus 9 Th. Aether und 1 Th. Wasser extrahirt wurden. ROBIQUET und STRECKER stellten die chemische Constitution der Gerbsäure fest.

Vorkommen und Arten der Gerbsäure. Einen den Säuren angehörenden Stoff in vielen verschiedenen Vegetabilien, welcher mehr oder weniger die Eigenschaft hat, zusammenziehend zu schmecken, Eiweiss, Leimsubstanz zu fällen oder mit dem Gewebe der thierischen Haut und dem Fibrin unlösliche Verbindungen einzugehen, hat man mit dem Namen Gerbstoff belegt. Derselbe zeigt je nach seiner Abstammung ein sehr verschiedenes, physikalisches und chemisches Verhalten und man unterscheidet z. B. Gallusgerbsäure, Eichenrindengerbsäure *(Acidum querçitannicum)*, Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Catechugerbsäure etc. Nach der Farbe der Niederschläge, welche der Gerbstoff mit Eisenoxydsalzlösungen giebt, unterscheidet man z. B. eisenblauschwarz- und eisengrünfällende Gerbstoffe. Die Eisenoxyd blauschwarz fällenden und Leim fällenden Gerbstoffe unterscheidet R. WAGNER als zum Gerben geeignete oder physiologische, und als zum Gerben nicht, aber als Arzneisubstanz verwendbare oder pathologische. Physiologischer Gerbstoff ist enthalten in der Rinde der Eichen, Fichten, Weiden, Buchen, im Bahlah (Hülsen der Früchte von *Acacia Bambŏlah Roxb.*, aus Indien kommend), in der Valonia (Ackerdoppen, den Kelchen der Ziegenbarteiche, *Quercus Aegylops L.*, aus Südeuropa kommend), den Dividivischoten (Schoten von *Caesalpinĭa coriarĭa Willd.*, aus Südamerika kommend), dem Sumach oder Schmack (den Blättern und Blattstielen von Rhus coriaria L.), den Myrobalanen (Früchten von *Terminalia chebula L.*, aus Ostindien kommend). Dieser Gerbstoff oder diese Gerbsäure ist kein Glykosid und als Zersetzungs-

produkt entsteht daraus keine Gallussäure, und bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure. Der pathologische Gerbstoff findet sich dagegen in den Galläpfeln (vergl. *Gallae*), auch in den Chinesischen und Japanischen Galläpfeln und in den Knoppern. Er ist ein Glykosid, liefert als Spaltungsprodukt Gallussäure und bei trockner Destillation Pyrogallussäure. Nur der aus den Türkischen Galläpfeln bereitete Gerbstoff war vordem officinell, unsere heutige Pharmakopöe scheint jedoch den physiologischen und pathologischen in therapeutischer Beziehung für völlig gleichwerthig zu halten und lässt daher die Gerbsäure zu, welche in trockner Form überhaupt eine gelblichweisse Farbe hat und mit Wasser eine ziemlich klare Lösung giebt. Da die Gerbsäure aus den Türkischen Galläpfeln mehr gelb, die aus den Chinesischen und Japanischen mehr gelbweisslich ausfällt, so wird die letztere auch den Anforderungen der Pharmakopöe am meisten entsprechen, ja selbst die Gerbsäure aus den Myrobalanen lässt sich unter Umständen gelblichweiss darstellen.

Darstellung der Gallusgerbsäure.

Zur Darstellung der officinellen Gerbsäure wird man von dem dazu verwendbaren Material stets die billigere Waare und verhältnissmässig gerbstoffreichste nehmen. Der Gerbsäuregehalt beträgt in den

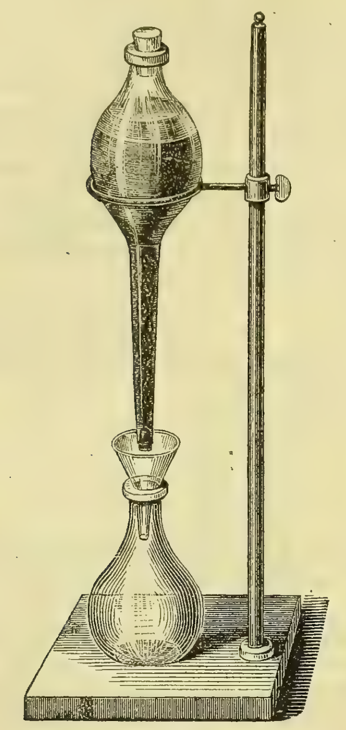
Aleppischen Galläpfeln	annähernd	55—65	Proc.
Istrischen Galläpfeln	„	22—26	„
Chinesischen Galläpfeln	„	65—75	„
Japanischen Galläpfeln	„	60—70	„
Knoppern	„	28—33	„

Haben die Chinesischen oder Japanischen Galläpfel einen billigeren Preis als die Aleppischen, so wird man sie auch nur allein zur Darstellung der Gerbsäure wählen.

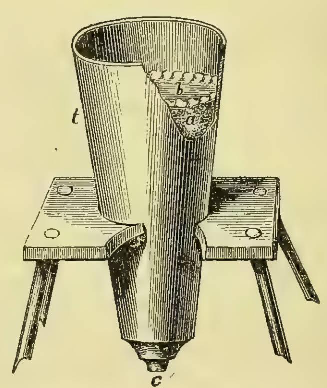
Der Darstellungsmodus bietet keine Schwierigkeit. Der am meisten angewendete ist derjenige, die Galläpfel mit wasserhaltigem Aether auszuziehen. Bei Bearbeitung kleiner Mengen genügt ein Stechheber, welcher keine zu enge Mundöffnung hat, oder ein ähnlich gestalteter Scheidetrichter; bei grösseren Mengen ist ein glasirter thönerner Deplacirtrichter brauchbar. Einen solchen lässt man sich vom Töpfer in angemessener Grösse fertigstellen, er ist aber vor der ersten Anwendung mit heissem Wasser, welches man mit etwas Schwefelsäure sauer gemacht hat, gefüllt einen Tag stehen zu lassen und dann gut auszuscheuern, es ist also seine bleihaltige Glasur für die Gerbsäure unzugänglich zu machen.

Den Zugang zur Ausflussöffnung des einen oder des anderen Gefässes verschliesst man mit einem lockeren Baumwollenbausch und beschickt dann das Gefäss in der Weise mit den zerstossenen Galläpfeln, dass über der Baumwolle eine dicke Schicht zu liegen kommt, deren Stücke ungefähr linsengross und auch frei von gröblichem oder feinem Pulver sind. Auf diese Schicht giebt man dann die übrige Menge der kleiner zerstossenen und endlich ganz oben auf die der pulverig zerstossenen Galläpfel. Die Schichten sind nur locker aufzuschütten und das Gefäss darf damit nur zu $^2/_3$ angefüllt sein, da die Masse später durch Aufnahme von Feuchtigkeit aufquillt und ihr Volum vermehrt. Nachdem die Abflussöffnung des Gefässes mit einem Kork dicht geschlossen ist, giesst man ein Gemisch aus 30 Vol. Aether von 0,728 spec. Gew., 5 Volum destillirtem Wasser und 2 Vol. Weingeist auf. Ist der Aether von geringerem Gehalt und wasser- und weingeisthaltig, so ist die folgende Mischung z. B. passender: 30 Vol. Aether von 0,740 spec. Gew., 4 Vol. Wasser, 1 Vol. Weingeist. Diese gut durchschüttelte Mischung giesst man auf die Galläpfelmasse, so dass sie ungefähr 1—2 Cm. darüber steht und verschliesst das Gefäss mit einem Kork oder Deckel. Wenn nach circa 12 Stunden die Flüssigkeit von

den Galläpfeln vollständig aufgesogen ist, so giesst man aufs Neue ein Quantum auf, was man nöthigen Falls wiederholt, so dass die Galläpfelmasse mit einer geringen Flüssigkeitsschicht stets überdeckt ist. Nach Verlauf von 3 Tagen,



Gefäss von Stechheberform zur Darstellung kleinerer Mengen Gerbsäure.



Deplacirtrichter aus Thon, innen glasirt, zur Darstellung grosser Mengen Gerbsäure. Er ist mit einem passenden Deckel zu schliessen.

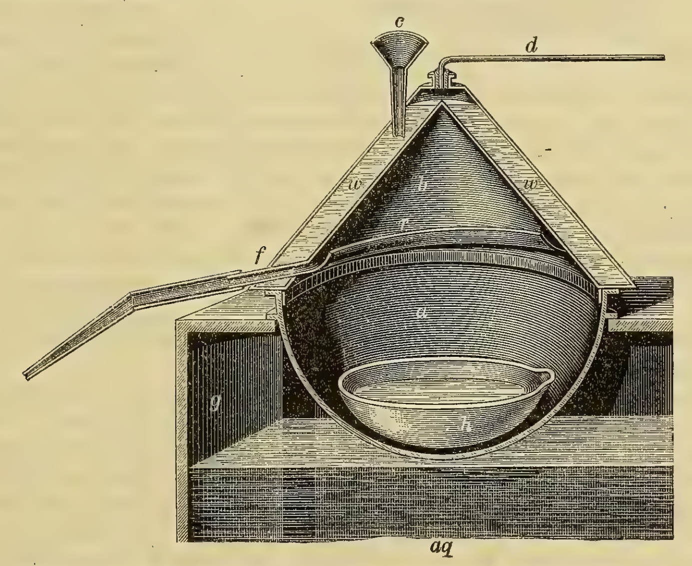
nicht eher, ist die Extraction eine genügende. Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man den Verschluss der Ausflussöffnung des Gefässes und lässt die Flüssigkeit in ein untergestelltes Gefäss abfliessen. Diese Flüssigkeit hat die Consistenz eines Syrups, sie ist von gelber Farbe und klar und stellt eine concentrirte Gerbsäurelösung dar, bestehend aus circa 25 Th. Gerbsäure, 10 Th. Aether, 5—6 Th. Wasser, 1 Th. Weingeist. Nachdem diese Flüssigkeit abgetropft ist, verschliesst man nochmals die Ausflussöffnung mit dem Kork und giesst von der Aethermischung auf, um dann nach Verlauf von circa 2 Tagen wiederum die Gerbsäurelösung ablaufen zu lassen.

Den in der Galläpfelmenge vorhandenen Rest der Aethermischung verdrängt man durch allmähliges vorsichtiges Aufgiessen von Wasser, fängt ihn aber besonders auf. Er enthält nur Spuren Gerbsäure und genügt es, daraus den Aether durch Destillation zu sammeln.

Die syrupdicke Gerbsäurelösung übergiesst man, nachdem man eine etwa darauf schwimmende, dünnflüssige, gewöhnlich grünlich gefärbte Aetherschicht abgegossen hat, mit einem doppelten Volum Aether von 0,728 spec. Gew., durchschüttelt sie damit kräftig und stellt sie zum Absetzen einen Tag bei Seite. Sie scheidet sich hierbei in zwei Schichten, eine syrupdicke schwerere untere

und eine leichtere obere, welche letztere hauptsächlich aus Aether besteht und sehr unbedeutende Mengen Gerbsäure, aber auch Gallussäure, Fett, Harz, Chlorophyll, Farbstoff etc. gelöst enthält, welche Stoffe in die ursprünglich syrupdicke Gerbsäurelösung bei der Extraction der Galläpfel übergingen.

Zur Erklärung dieses sonderbar erscheinenden Sachverhalts ist es nothwendig zu wissen, dass Gerbsäure 1) in absolutem Aether völlig unlöslich, 2) in weingeisthaltigem Aether nur der Menge des Weingeistes entsprechend löslich ist, 3) dass eine wässrige Gerbsäurelösung eine vielfach grössere Menge Aether löst als reines Wasser (Wasser löst ungefähr $^1/_{15}$ seines Gewichtes Aether) und in dieser Aetherlösung die Löslichkeit der Gerbsäure eine sehr grosse ist. Eine concentrirte wässrige Gerbsäurelösung löst oder nimmt z. B. circa ihr dreifaches Volum Aether auf, und diese Lösung vermag wiederum eine 10fach grössere Menge Gerbsäure, als sie schon enthält, zu lösen. So fand ich concentrirte Lösungen dieser Art zusammengesetzt aus 15 Gerbsäure, 5 Aether und 3 Wasser, aus 24 Gerbsäure, 8 Aether und 3,5 Wasser. Wenn man trockne Gerbsäure mit wasserhaltigem Aether schüttelt, so entzieht sie diesem das Wasser, nimmt in dieser Lösung circa ein gleiches Volum Aether auf und scheidet in Gestalt einer syrupdicken Lösung aus. Der Weingeistzusatz in obiger Vorschrift bezweckt nur eine grössere Verflüssigung der syrupdicken Gerbsäurelösung.

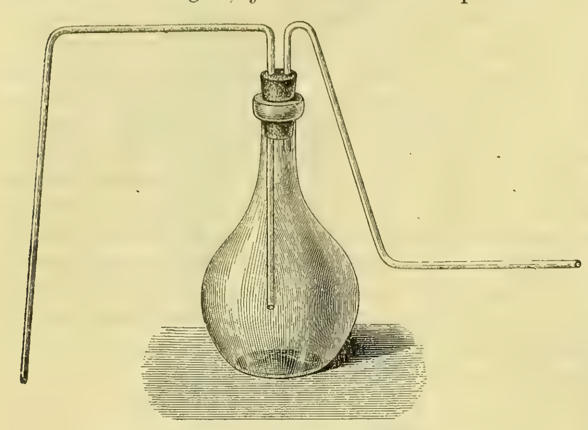


HAGER'scher Dunstsammler im Wasserbade stehend. Durchschnittszeichnung. Nähere Beschreibung vergl. unter „Extracta".

Den Aether, womit man die syrupdicke Gerbsäurelösung 1—2mal aus- und abwusch, giebt man zu dem oben erwähnten Aetherrest aus der Galläpfelmasse, die dickliche schwere Gerbsäurelösung giesst man dagegen in eine Porcellanschale und dampft sie im Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe, oder besser in dem HAGER'schen Dunstsammler, in welchem man den in der Flüssigkeit vorhandenen Aether sammeln kann, so weit ab, bis sich die Masse zu dünnen Flocken ausziehen und in dieser Form in derselben Abdampfschale, geschützt vor Staub, an einem lauwarmen Orte austrocknen lässt. Damit das Austrocknen leicht vor sich gehe, ist das Ausziehen zu möglichst dünnen Flocken nöthig. Die Austrocknung ist vollendet, wenn beim Durchbrechen dickerer Flocken ein

etwas dunklerer durchscheinender Kern nicht mehr bemerkbar ist. Endlich zerreibt man die Masse in einem porcellanenen Mörser zu einem groben Pulver, welches den Anforderungen der Pharmakopöe zu entsprechen nicht ermangeln wird.

Die Scheidung der Flüssigkeitsschichten lässt sich zwar mittelst Scheidetrichters bewerkstelligen, jedoch ist diese Operation wegen der syrupdicken Gerbsäurelösung eine einigermassen beschwerliche. Bequemer ist hier die Benutzung einer Saugflasche, welche sich zu jeder Zeit herstellen lässt. Die Einrichtung derselben stellt beistehende Figur bildlich dar. Das zweimal rechtwinkeliggebogeneRohr wird in die abzuhebende Flüssigkeit eingesenkt und an dem anderen Rohre wird gesogen.



Saugflasche zum Abheben der Flüssigkeitsschichten.

Bei der Bereitung der officinellen Gerbsäure sind mehrere Cautelen wohl zu beobachten, 1) dürfen die Galläpfel nicht in einem eisernen Mörser zerstossen sein, 2) muss jede eiserne, auch verzinnte eiserne Geräthschaft ferngehalten werden, 3) ist nur ein destillirtes und ammonfreies Wasser, also auch kein kalksalzhaltiges oder eisenhaltiges anzuwenden, und 4) muss das Abdampfen und Austrocknen der Gerbsäure in einer möglichst ammonfreien Luft geschehen. Bei Nichtbeachtung dieser Punkte fällt das Präparat mehr oder weniger dunkel gefärbt aus. Die Temperatur, in welcher die Extraction stattfindet, soll die mittlere (15 — 20°) nicht übersteigen. Ein durch Eisen verunreinigtes Präparat lässt sich durch Auflösen in einem Gemisch aus 5 Th. absolutem Weingeist und 2 Th. Aether und Absetzenlassen brauchbar machen. Das Eisentannat ist nämlich in Aetherweingeist nicht löslich.

Die letzte Auflage der Preussischen Pharmakopöe gab eine von DOMINE bekannt gemachte Vorschrift, welche die Darstellung einer von Fett, Chlorophyll, Harz möglichst freien Gerbsäure bezweckt und folgender Maassen lautet:

Acht Theile feingepulverte Galläpfel werden in einem zu verstopfenden Gefäss mit zwölf Theilen Aether und drei Theilen 90procentigem Weingeist übergossen. Oft umgeschüttelt giebt man der Einwirkung zwei Tage Zeit und giesst dann ab. Es wird in gleicher Weise noch einmal eine Mischung aus Aether und Weingeist aufgegossen. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden filtrirt, und ihnen der dritte Theil destill. Wasser, das mit einer Mensur abgemessen ist, zugesetzt, nach öfterem Umschütteln der Abschichtung überlassen und die wässrige Schicht abgesondert. Die ätherhaltige Flüssigkeit wird noch zweimal auf diese Weise mit Wasser behandelt. Hierauf werden die wässrigen Flüssigkeiten, wenn sie nicht klar sind, filtrirt, im Dampfbade abgedampft und der Rückstand zu einem feinen Pulver zerrieben.

Der erste Auszug mit dem weingeistigen Aether ist eine ätherweingeistige Tinktur aus den Galläpfeln, welche auch alles in diesen befindliche Fett, Harz, Chlorophyll oder einen anderen Farbstoff enthält. Durch das Schütteln dieser Tinktur mit einem Drittel ihres Volumens destillirtem Wasser und das Beiseite-

stellen wird nichts weiter bezweckt, als die Erzeugung der oben schon erwähnten syrupdicken ätherisch-wässrigen Gerbsäurelösung. Es bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere gelbliche diese syrupdicke Gerbsäurelösung ist, die obere bräunliche oder grünbräunliche hauptsächlich aus Aether besteht, welcher wegen anwesenden Weingeistgehaltes nicht unbeträchtliche Mengen Gerbsäure, aber auch den grössten Theil der vorher erwähnten fremden Stoffe gelöst enthält. Um nun aus diesem Aether den Rest der Gerbsäure zu sammeln, soll er wiederholt mit einem Drittel Wasser geschüttelt werden. Ein zweites Mal dürfte diese Schütteloperation genügen, denn zum dritten Male lohnt der Gewinn nicht der Mühe. Hierbei kann es sich ereignen, dass sich statt zwei Schichten sogar drei Flüssigkeitsschichten bilden, von denen die beiden unteren sich durch einen verschiedenen Gerbsäure- und Aethergehalt von einander unterscheiden. In diesem Falle muss nochmals eine kräftige Durchschüttelung stattfinden, nach welcher sich die Scheidung in zwei Schichten von selbst vollzieht. Die Bildung jener drei Schichten findet statt, wenn sich die dickliche Gerbsäurelösung schnell abscheidet und sich in dem Aether noch ein Theil Gerbsäure und Wasser während dieses Augenblickes gelöst oder suspendirt erhalten, deren Abscheidung aber später erfolgt.

Bei dieser Darstellungsweise stellt sich ein grösserer Verlust an Aether und Weingeist ein, die Arbeit ist eine vermehrte, die Ausbeute eine nicht grössere, das Quantum der abzudampfenden Gerbsäurelösung aber ein grösseres, als bei Befolgung der zuerst angegebenen Vorschrift, die gewonnene Gerbsäure jedoch eine möglichst reine, wenn auch nicht reiner als die nach der zuerst gegebenen Vorschrift erhaltene.

Es existiren noch Vorschriften von MOHR und anderen, welche weder ein gutes oder befriedigendes Präparat in Aussicht stellen, noch ein praktisches oder theoretisches Interesse bieten, also ohne Bedenken unerwähnt bleiben können.

Die nach den vorerwähnten Methoden dargestellte Gerbsäure entspricht zwar den Anforderungen der Pharmakopöe, ist aber keineswegs total rein, denn es haftet ihr zunächst nicht nur noch ein schwacher, wahrscheinlich von einem ätherischen Oele herstammender Geruch nach den Galläpfeln an, sondern auch eine Spur Aether bleibt gebunden, welche beide Verunreinigungen hervortreten, wenn man die Säure in Wasser löst. Will man sie hiervon befreien, so muss sie in der 6 fachen Menge kaltem Wasser gelöst und mit gereinigter thierischer Kohle einige Tage macerirt werden. Man erreicht denselben Zweck, wenn man die zu einem höchstfeinen Pulver zerriebene Gerbsäure mit Benzol oder Petroleumäther schüttelt und auswäscht, es muss aber die eine wie die andere dieser Flüssigkeiten für diesen Zweck besonders frisch rectificirt sein. Ausser jenen Stoffen enthält die Gallusgerbsäure höchst kleine Spuren Gallussäure, Ellagsäure, Zucker und vielleicht einige andere bis jetzt nicht erkannte Substanzen.

Eigenschaften der Gallusgerbsäure.

Die officinelle Gerbsäure bildet ein geruchloses, amorphes, mattes oder nur schwach glänzendes, weiss-gelbliches oder blass gelbliches, nicht hygroskopisches Pulver von stark zusammenziehendem Geschmack, welches mit 5 bis 10 Th. Wasser eine saure, ziemlich klare, gelbbraune Lösung giebt, sich in circa 6 Th. Glycerin, auch in 3—4 Th. wasserhaltigem, weniger in wasserfreiem Weingeist, aber kaum in wasser- und weingeistfreiem Aether löst, (ausser in Bittermandelöl) in ätherischen und fetten Oelen, in Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Mit Eisenoxydsalzlösungen erzeugt sie eine bläulichschwarze Verbindung.

10 Th. Gerbsäure geben mit 2 Th. Wasser und 5—6 Th. Aether eine

syrupdicke Lösung, welche sich mit mehr Aether nicht mischen lässt. Ihrer wässrigen Auflösung wird sie durch thierische Haut vollständig entzogen, mit Leimsubstanz geht sie eine in Wasser nicht lösliche, in wässrigem Weingeist etwas lösliche Verbindung ein. Gefällt wird sie aus ihren nicht zu verdünnten Lösungen durch Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Arsensäure (nicht durch organische Säuren), auch durch Alkalisalze und die Oxydsalze der Schwermetalle, mit allen diesen Körpern mehr oder weniger in Wasser lösliche Verbindungen eingehend.

Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt sie und zerfällt bei 210—215° in Kohlensäure und Pyrogallussäure, welche sublimirt, unter Zurücklassung einer kohlenstoffreichen Substanz, der Gallhuminsäure. Unter Einfluss des Luftsauerstoffs, so wie der Fermente, auch der verdünnten Mineralsäuren auf die Gallusgerbsäure in wässriger Lösung geht sie in Gallussäure über. Nach Strecker ist die Gallusgerbsäure ein Glykosid, welches unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich in Gallussäure und Glykose (Glukose) umwandelt, dagegen erklären sie Kawalier und Knop für kein Glykosid und halten die bei der Umsetzung in Gallussäure auftretende Glykose aus den Unreinigkeiten entstanden, welche die Gallusgerbsäure zu begleiten pflegen. Bei Einwirkung der Alkalien, Alkalicarbonate und Alkalibicarbonate auf die Gallusgerbsäure findet unter Sauerstoffaufnahme eine Umsetzung in Gallussäure, Glykose und eine schwarze Verbindung, Tannomelansäure, statt.

Die Aequivalentformel der Gallusgerbsäure oder des Tannins ist nach Strecker $C^{54} H^{22} O^{34}$, die Atomformel $C_{27} H_{22} O_{17}$. Die Gallusgerbsäure ist eine dreibasische Säure und bildet neutrale, saure und mehrfach saure Salze. Ihre Zersetzungen und Umsetzungen stellen folgende Schemata dar:

Gerbsäure		Wasser		Gallussäure		Zucker oder Glykose
$C^{54} H^{22} O^{34}$	und	8 HO	geben	$3 (C^{14} H^{6} O^{10})$	und	$C^{12} H^{12} O^{12}$
$C_{27} H_{22} O_{17}$	u.	$4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)$	geben	$3 (C_{7} H_{6} O_{5})$	und	$C_{6} H_{12} O_{6}$

Nach der Ansicht, nach welcher die Gallusgerbsäure kein Glykosid ist, erfolgt die Umsetzung in Gallussäure:

Gerbsäure		Sauerstoff		Kohlensäure		Wasser		Gallussäure
$C^{54} H^{22} O^{34}$	u.	24 O	geben	$12 CO^{2}$	u.	4 HO	u.	$3 (C^{14} H^{6} O^{10})$
$C_{27} H_{22} O_{17}$	u.	$6\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)$	geben	$6 CO_{2}$	u.	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)$	u.	$3 (C_{7} H_{6} O_{5})$

Beim Erhitzen der Gallussäure auf 215° entstehen daraus Kohlensäure und Pyrogallussäure:

Gallussäure		Kohlensäure		Pyrogallussäure
$C^{14} H^{6} O^{10}$	zerfällt in	$2 CO^{2}$	und	$C^{12} H^{6} O^{6}$
$C_{7} H_{6} O_{5}$	zerfällt in	CO_{2}	und	$C_{6} H_{6} O_{3}$

Die Gallhuminsäure (Metagallussäure) entsteht:

Gallussäure		Kohlensäure		Wasser		Gallhuminsäure
$C^{14} H^{6} O^{10}$	zerfällt in	$2 CO^{2}$	und	2 HO	und	$C^{12} H^{4} O^{4}$
$C_{7} H_{6} O_{5}$	zerfällt in	CO_{2}	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$	und	$C_{6} H_{4} O_{2}$

Die Bildung der Tannomelansäure erfolgt nach dem Schema:

Gallussäure		Sauerstoff		Kohlensäure		Wasser		Tannomelansäure
$C^{14} H^{6} O^{10}$	und	2 O	ergeben	$2 CO^{2}$	und	2 HO	und	$C^{12} H^{4} O^{6}$
$C_{7} H_{6} O_{5}$	und	O	ergeben	CO_{2}	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$	und	$C_{6} H_{4} O_{3}$

Prüfung der officinellen Gerbsäure.

Die Pharmakopöe fordert ein gelblichweisses Pulver. Bei sonst guter Bereitung und Anwendung guter Galläpfel ist diese Farbe nur durch ein genügendes Austrocknen und Zerreiben zu einem feinen Pulver zu erlangen. Im nicht genügend ausgetrockneten Zustande und als grobes Pulver erscheint das Präparat mehr gelblich oder bräunlich. Durch ein gehöriges Austrocknen wird die Säure in einen Zustand versetzt, in welchem sie sich weit langsamer in kaltem Wasser löslich zeigt. Die Lösung wird dann aber schnell gefördert, wenn man das Wasser schwach erwärmt.

Die wässrige Lösung soll völlig oder fast klar sein und sowohl auf Zumischung von Weingeist, als auch auf nachherigen Zusatz von Aether nicht getrübt werden. Man löst 0,5 Gm. der Gerbsäure in circa 3 CC. destillirtem Wasser und versetzt mit 6 CC. Weingeist. Erfolgt aus dieser Mischung keine Trübung oder Fällung, so mischt man 3—4 CC. Aether hinzu. Der Weingeist würde verschiedene beigemischte Salze, besonders aber Milchzucker, der Aether Dextrin, Kartoffelstärkezucker oder Rohrzucker, welche Substanzen beliebte Verfälschungsmittel der Galläpfelgerbsäure sind, anzeigen. Die Trübung durch Aether ist dann eine milchigweisse. Eine Prüfung auf Zucker mit kalischer Kupferlösung ist hier nicht anwendbar, weil auch die Gerbsäure diese Lösung reducirt und daraus rothes Kupferoxydul abscheidet. Ueber die Farbe der wässrigen Lösung äussert sich die Pharmakopöe nicht, obgleich eine blassgelbliche Gerbsäure, welche aus Gerbstoffsubstanzen, die nicht zur Klasse der Galläpfel gehören, bereitet ist, eine weniger in der Farbe mit Weisswein übereinstimmende, sondern eine bräunliche oder braune Lösung geben kann. Dass dieser Punkt von der Pharmakopöe unberührt blieb, lässt auch die Zulassung einer Gerbsäure aus Substanzen, welche nicht Galläpfel sind, annehmen.

Die mit wasserhaltigem Aether geschüttelte Gerbsäure soll sich in diesem als eine etwas dickliche Flüssigkeit abscheiden. Auch die Farbe dieser letzteren Flüssigkeit ist nicht normirt. Was diese Probe soll, ist schwer zu errathen, da etwaige Verfälschungen schon durch ein anderes vorgeschriebenes Verfahren gefunden werden, und auch jede andere Gerbsäure, welche Eisenoxyd blauschwarz fällt, sich gegen Aether und Wasser gleich verhält. Auch bei diesem Versuch ist nicht zu übersehen, dass eine vollständig ausgetrocknete Gerbsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich in dem wasserhaltigen Aether sehr langsam zu einer klaren syrupdicken Flüssigkeit bildet.

Eine Verunreinigung mit Eisentannat ergiebt sich aus der Farbe der Lösung in Wasser, besonders wenn man diese bis zum Aufkochen erhitzt. Eine durch Eisen verunreinigte Gerbsäure wird durch Zusatz von wenig Oxalsäure oder Citronensäure corrigirt und ist dann trocken wie in Lösung von der reinen Gerbsäure nicht verschieden. Zur Entdeckung dieser Sophistication versetzt man die wässrige Auflösung der Gerbsäure mit wenigen Tropfen Aetzammon. Es wird sofort eine bläulich schwarze oder dunkel violettbraune oder braune Färbung oder Trübung zum Vorschein kommen. Aetzammon bräunt allerdings die Gerbsäurelösung auch, aber nur sehr allmählig, und lässt sie völlig klar.

Zeigt das Präparat unter der Loupe glasige durchscheinende Partikel, so ist seine Austrocknung eine nicht vollständige gewesen.

Gebrauch u. Anwendung der offic. Gerbsäure.

Die Gerbsäure ist im Arzneischatz das stärkste Adstringens aus dem Pflanzenreich und wird in Dosen von 0,05 — 0,25 — 0,5 einige Male den Tag über in allen Arzneiformen gegeben bei atonischen Absonderungen und Ausflüssen, wie bei profusen Blutflüssen, namentlich Gebärmutterblutflüssen, Blutharnen, Schleimflüssen, Durchfällen, Ruhr, profusen Schweissen, auch bei Krankheiten des Magens, übermässiger Säurebildung, Sodbrennen, Wasserbrechen,

ferner bei chronischen Katarrhen, Keuchhusten, Asthma, Glottiskrampf, Diabetes, Albuminurie, Morbus Brigthii, Bettpissen, endlich in stärkeren Dosen als Gegengift vieler Alkaloide. Ein Theil der Gerbsäure wird als Gallussäure im Harn wieder angetroffen. Ein starker oder längerer Gebrauch veranlasst Verdauungsstörungen. Aeusserlich wirkt die Gerbsäure entweder dynamisch-zusammenziehend oder chemisch, indem sie den Eiweissstoff im Blut, im Eiter, in den serösen Absonderungen coagulirt, dadurch die Gährung und Fäulniss unterbricht oder zurückhält. Man bedient sich ihrer (in Substanz) bei Blutungen, als Schnupfpulver bei Nasenbluten, mit Zucker verdünnt zur Inspersion von Schlund und Kehlkopf bei Entzündung dieser Theile, in Lösung bei eiternden Wunden, in Lösung von 1 auf 50—150 zu Fomentationen bei chronischer Augenblennorrhöe, purulenter Ophthalmie, als Mund- und Gurgelwasser bei Aphthen und blutendem Zahnfleisch, als Einspritzung bei veraltetem Tripper, gegen Haemorrhoidalknoten, Wundsein, übermässigen Hautschweiss, zu Inhalationen im Zerstäubungsapparat, gegen das Ausfallen der Haare etc. — In geringer Menge schlechtem Trinkwasser zugesetzt macht sie dieses brauchbar, indem sie die darin vorhandenen organischen Stoffe und mikroskopischen Vegetationen coagulirt. — In Gerbsäuremischungen sind alkalisch-reagirende Substanzen und Salze der Schwermetalle stets zu vermeiden.

Acidum tartaricum.

Weinsäure. Weinsteinsäure. Acĭdum tartarĭcum. Sal essentiāle Tartări. *Acide tartarique. Tartaric acid.*

Säulenförmige, monoklinische, oft in Krusten zusammenhängende, farb- und geruchlose, an der Luft beständige Krystalle, im Feuer verkohlend, dann ohne Rückstand verbrennend, in gleichviel kaltem Wasser, noch viel leichter in heissem Wasser, sowie in drei Theilen Weingeist löslich.

Die in einem doppelten Gewicht Wasser gelöste Säure darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salpetersauren Baryt, noch durch oxalsaures Ammon getrübt werden.

Geschichtliches. Gegen Mitte des vorigen Jahrh. erkannten DUHAMEL, ROUELLE d. J. und MARGGRAF im Weinstein eine an Alkali gebundene besondere Säure, jedoch stellte erst gegen das Jahr 1770 der grosse SCHEELE die Weinsäure dar. Das von letzterem angegebene Verfahren der Darstellung wird im Ganzen noch heute befolgt.

Vorkommen in der Natur. Die Weinsäure ist eine der verbreitetsten vegetabilischen Säuren und kommt in den Pflanzen theils frei, theils an Basen, wie Kali, Kalkerde, gebunden vor, in grösster Menge in den Weintrauben und den anderen Theilen des Weinstocks, dann besonders in den sauren Früchten, in geringerer Menge auch in den süssen Früchten und in den übrigen Theilen der Pflanzen. Sie ist auch in den Kartoffeln, den Gurken, der Meerzwiebel, im Isländischen Moose, sogar sehr reichlich im *Lycopodium complanatum* L. aufgefunden worden. Auf künstlichem Wege entstanden fand sie LIEBIG in der bei der Darstellung des Kalium sublimirenden Masse neben krokonsaurem und oxalsaurem Kali, sowie auch in den

Oxydationsprodukten des Milchzuckers nach Einwirkung heisser Salpetersäure. HEINTZ und CARLET erhielten sie durch Oxydation aus Zuckersäure mittelst Salpetersäure. PASTEUR beobachtete die Spaltung der optisch indifferenten Traubensäure beim Krystallisiren der Salze derselben in die gewöhnliche rechtsdrehende und in die linksdrehende Weinsäure.

Darstellung.

Der Verbrauch der Weinsäure als Medicament, besonders aber in der Färberei, ist ein so grosser, dass ihre Darstellung fabrikmässig geschieht; im pharmaceutischen Laboratorium häuft sich oft aber aus verschiedenen Arbeiten so viel Kalktartrat an, dass sich auch hier die Darstellung der Weinsäure lohnend erweist.

Das Material zur fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure ist ein sogenannter halbraffinirter Weinstein. In einigen Fabriken wird nur das bei der Raffinerie des Weinsteins abfallende Kalktartrat, selbst auch Weinhefe zur Weinsäurebereitung verwendet.

Die Darstellung der Weinsäure aus Weinstein (Kalibitartrat oder doppelweinsaurem Kali) beruht in der Bindung der Weinsäure an Kalkerde, also der Abscheidung dieser Säure als Kalktartrat (weinsaure Kalkerde), welches Salz in Wasser kaum löslich ist, und wiederum in der Trennung der Weinsäure von der Kalkerde mittelst Schwefelsäure, welche mit der Kalkerde das in Wasser nur unbedeutend lösliche Kalksulfat (Gyps) darstellt. In grossen mit Bleiplatten ausgeschlagenen Bottigen mit einem hölzernen, mit Blei bekleideten Rührwerk wird der halbraffinirte Weinstein (Kalibitartrat) nebst einer 10 fachen Menge durch eingeleiteten Dampf kochend heiss gemachten Wassers eingetragen, durch Hineinleiten von Wasserdampf die Flüssigkeit in der Siedetemperatur erhalten und unter Bewegung des Rührwerkes Kalkcarbonat in Gestalt der Schlämmkreide nach und nach dazu gegeben, so lange Aufbrausen (Entwickelung von Kohlensäure) stattfindet und die Mischung Lackmuspapier röthet. 19 Th. Weinstein erfordern circa 5 Th. Schlämmkreide. Aus der Begegnung von Kalibitartrat und dem Kalkcarbonat geht das in Wasser fast unlösliche Kalktartrat (weinsaure Kalkerde) und das leichtlösliche neutrale Kalitartrat (weinsaures Kali) hervor. Letzteres zersetzt sich mit Kalkcarbonat nicht, wohl aber mit einem Kalksalze, welches eine Säure enthält, deren Verwandschaft zum Kali stärker ist als die der Weinsäure. Ein solches Salz ist Chlorcalcium oder Kalksulfat (schwefelsaure Kalkerde). Letzteres tauscht nur in der Siedehitze seine Bestandtheile mit denen des Kalitartrats aus. Der kochendheissen Flüssigkeit, welche das nichtlösliche Kalktartrat und in Lösung Kalitartrat enthält, wird so lange in Portionen eine concentrirte Chlorcalciumlösung oder präcipitirtes und noch breiiges Kalksulfat zugesetzt, bis eine erkaltete und filtrirte Probe der Flüssigkeit beim Ansäuren mit Essigsäure aufhört, Weinstein fallen zu lassen. Die gegenseitige Zersetzung des Kalitartrats mit Kalksulfat ist eine sehr langsame und wird nur in der Siedehitze des Wassers eine vollständige. Bei Anwendung von Kalksulfat ist ein stundenlanges Heisshalten erforderlich. Auf je 10 Th. der vorher verwendeten Schlämmkreide wird man wenig mehr als 17 Th. Gypspulver nöthig haben. Die Flüssigkeit im Bottig enthält nun Kalktartrat suspendirt und entweder Chlorkalium oder Kalisulfat in Lösung. Man lässt das Rührwerk ruhen, die Flüssigkeit absetzen und die über dem abgesetzten Kalktartrat befindliche Salzlösung abfliessen, um aus letzterer das Chlorkalium oder das Kalisulfat durch Abdampfen und Krystallisirenlassen abzuscheiden. Das Kalktartrat wird mit Wasser ausgewaschen. Diese Waschwässer werden bei einer folgenden Zersetzung von Weinstein in Stelle des Wassers verwendet. Das noch feuchte Kalktartrat wird nun in demselben Bottige mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt

mit der Vorsicht, dass eher ein sehr kleiner Ueberschuss Schwefelsäure als unzersetztes Kalktartrat vorhanden bleibt, weil letzteres von freier Weinsäure gelöst wird und die Krystallisation derselben nicht nur erschwert, sondern sogar gänzlich verhindern kann. Ein grosser Ueberschuss Schwefelsäure würde dagegen beim Concentriren der Weinsäurelösung durch Abdampfen zersetzend auf die Weinsäure einwirken und diese bräunen. Der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem heiss erhaltenen dünnen Kalktartratschlamm geschieht so weit, bis eine herausgenommene Probe mit einem gleichen Volum Weingeist gemischt, dann nach dem völligen Erkalten filtrirt und mit Wasser verdünnt mit Chlorbaryum eine schwache, aber deutliche Reaction auf Schwefelsäure giebt. Den nun aus Weinsäurelösung und Kalksulfat ($CaO, SO^3 + 2 HO$) bestehenden Schlamm lässt man auf Colatorien, welche dieselbe Einrichtung wie bei der fabrikmässigen Darstellung der Citronensäure haben und Seite 62 erwähnt sind, abfliessen, wäscht das Kalksulfat mit wenigem heissen Wasser nach und bringt die concentrirte Weinsäurelösung zuerst in die bleiernen Abdampfungsgefässe oder Concentrationspfannen, dampft sie hier bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens ab, giebt sie von hier in die Sedimentirfässer, damit sich das noch in Lösung erhaltene Kalksulfat völlig absetze, und endlich in die Krystallisirgefässe. Statt reinen Wassers zu dem Auswaschen des Kalksulfats werden dünne Waschwässer aus einer früheren Operation verwendet und das frische Kalksulfat wird wiederum zur Fällung von Kalktartrat aus der mit Kalkcarbonat gesättigten Weinsteinlösung benutzt.

Die Darstellung der Weinsäure im pharmaceutischen Laboratorium, besonders aus Ansammlungen von Kalktartrat weicht von der vorhergehenden in keiner Weise ab, nur werde das Kalktartrat oder auch der etwa verwendete Weinstein nach der Absättigung mit Schlämmkreide nicht mit Gyps oder Kalksulfat, sondern mit Chlorcalcium weiter zersetzt. Auf 10 Th. trocknes Kalktartrat wird man wenig mehr als 4 Th. Englische Schwefelsäure verwenden müssen. Letztere verdünnt man zuvor mit 6 Th. Wasser, lässt sie absetzen und macht sie durch Filtration bleifrei. Eine gefärbte Weinsäure entfärbt man durch Digestion ihrer Lösung mit gereinigter Thierkohle, welche auch das etwa darin noch vorhandene Kalksulfat aufnimmt.

Der chemische Vorgang in den drei Abschnitten der Darstellung der Weinsäure aus dem Weinstein ergiebt sich aus folgenden Schematen: Die dualistische Theorie betrachtet die Weinsäure als eine zweibasische, die moderne Chemie als eine vieratomige und als eine zweibasische Säure.

	Kalibitartrat		Kalkcarbonat		Kalitartrat		Kalktartrat		Wasser		Kohlensäur
I)	$2(KO, HO, C^8H^4O^{10})$	u.	$2(CaO, CO^2)$	geb.	$2KO, C^8H^4O^{10}$	u.	$2CaO, C^8H^4O^{10}$	u.	$2HO$	u.	$2CO^2$

	Kalitartrat		Kalksulfat		Kalisulfat		Kalktartrat
II)	$2KO, C^8H^4O^{10}$	u.	$2(CaO, SO^3 + 2aq.)$	geb.	$2(KO, SO^3)$	u.	$2CaO, C^8H^4O^{10}$
	Kalitartrat		Chlorcalcium		Chlorkalium		Kalktartrat
oder	$2KO, C^8H^4O^{10}$	u.	$2(CaCl)$	geb.	$2(KCl)$	u.	$2CaO, C^8H^4O^{10}$
	Kalktartrat		Schwefelsäurehydrat		Kalksulfat		Weinsäure
III)	$2CaO, C^8H^4O^{10}$	u.	$2(SO^3, HO)$	geb.	$2(CaO, SO^3)$	u.	$2HO, C^8H^4O^{10}$

oder nach Ansicht der modernen Chemie in empirischer und typischer Formel:

	Kaliumbitartrat		Calciumcarbonat		Kaliumtartrat		Calciumtartrat		Wasser		Kohlensäure-anhydrid
I)	$2C_4H_5KO_6$	u.	$CCa''O_3$	geb.	$C_4H_4K_2O_6$	u.	$C_4H_4Ca''O_6$	u.	H_2O	u.	CO_2
	$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2HK\end{matrix}\right\}O_4\right)$	u.	$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2$	geb.	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2K_2\end{matrix}\right\}O_4$	u.	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2Ca''\end{matrix}\right\}O_4$	u.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	u.	CO_2

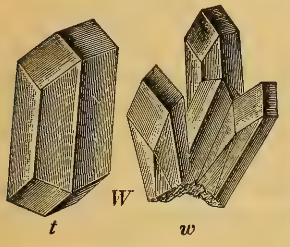
	Kaliumtartrat		Calciumsulfat		Kaliumsulfat		Calciumtartrat
II)	$C_4H_4K_2O_6$	u.	$SCa''O_4 + 2aq.$	geb.	SK_2O_4	u.	$C_4H_4Ca''O_6$
	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2K_2\end{matrix}\right\}O_4$	u.	$\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 2aq.$	geb.	$\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$	u.	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2Ca''\end{matrix}\right\}O_4$

oder

	Kaliumtartrat		Calciumchlorid		Kaliumchlorid		Calciumtartrat
	$C_4H_4K_2O_6$	u.	$Ca''Cl_2$	geb.	$2KCl$	u.	$C_4H_4Ca''O_6$
	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2K_2\end{matrix}\right\}O_4$	u.	$Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	geb.	$2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$	u.	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2Ca''\end{matrix}\right\}O_4$
	Calciumtartrat		Schwefelsäure		Calciumsulfat		Weinsäure
I)	$C_4H_4Ca''O_6$	u.	SH_2O_4	geb.	$SCa''O_4$	u.	$C_4H_6O_6$
	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2Ca''\end{matrix}\right\}O_4$	u.	$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	geb.	$\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2$	u.	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Eigenschaften der officinellen Weinsäure.

Die Weinsäure bildet kein Krystallwasser enthaltende, geruchlose, grosse, harte, durchscheinende, farblose, an der Luft beständige, prismatische Krystalle oder Krystallkrusten oder Krystallbruchstücke von sehr saurem Geschmack, welche beim Erhitzen unter Verbreitung eines Caramelgeruches und unter Aufblähen verkohlen und endlich ohne Rückstand verbrennen (Alkalitartrate entwickeln jenen Caramelgeruch nicht). Sie ist löslich in ¾ bis gleichviel kaltem Wasser, damit eine syrupdicke Flüssigkeit darstellend, löslicher noch in weniger heissem Wasser und in fast 3 Th. Weingeist, unlöslich in Aether.



Weinsäurekrystalle.

Die Weinsäure bildet schief-rhombische oder monoklinoëdrische Prismen, deren vordere Ecken gewöhnlich durch hemiëdrische Flächen abgestumpft sind. Das spec. Gew. ist 1,764. Sie schmilzt bei 135° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Krystalle sind polyelectrisch, beim Zerreiben im Dunkeln leuchten sie. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts ab.

TABELLE

über den Gehalt der wässrigen Weinsäurelösungen von verschiedenem specifischem Gewicht. Temp. 15,5°. Hager auct.

Proc. Weinsäure	Spec. Gewicht	Proc. Weinsäure	Spec. Gewicht	Proc. Weinsäure	Spec. Gewicht	Proc. Weinsäure	Spec. Gewicht	Proc. Weinsäure	Spec. Gewicht
42	1.220	34	1.171	26	1.127	18	1.085	10	1.045
41.5	1.216	33.5	1.168	25.5	1.124	17.5	1.082	9.5	1.042
41	1.213	33	1.166	25	1.121	17	1.080	9	1.040
40.5	1.210	32.5	1.163	24.5	1.119	16.5	1.077	8.5	1.037
40	1.207	32	1.160	24	1.116	16	1.075	8	1.035
39.5	1.204	31.5	1.157	23.5	1.113	15.5	1.072	7.5	1.033
39	1.201	31	1.155	23	1.111	15	1.070	7	1.031
38.5	1.198	30.5	1.152	22.5	1.108	14.5	1.067	6.5	1.028
38	1.196	30	1.149	22	1.105	14	1.065	6	1.025
37.5	1.192	29.5	1.146	21.5	1.102	13.5	1.062	5.5	1.023
37	1.189	29	1.144	21	1.100	13	1.060	5	1.021
36.5	1.186	28.5	1.141	20.5	1.097	12.5	1.058	4.5	1.019
36	1.183	28	1.138	20	1.095	12	1.055		
35.5	1.180	27.5	1.135	19.5	1.092	11.5	1.053		
35	1.177	27	1.133	19	1.090	11	1.050		
34.5	1.174	26.5	1.130	18.5	1.087	10.5	1.048		

Theoretische Notizen über Weinsäure.

Weinsäure (Tartrylsäure) hat nach der dualistischen Ansicht die Formel 2 HO, $C^8H^4O^{10}$, ist also eine zweibasische Säure. Nach Ansicht der modernen Chemie ist sie ebenfalls eine zweibasische, aber eine vieratomige Säure, denn beim Erhitzen von basischem Bleitartrat (PbO, $C_4H_4PbO_6$) entsteht unter Austritt von 1 Molekül Wasser das Bleitartrat $C_4H_2Pb_2O_6$, in welchem also 4 Wasserstoffatome durch zwei Bleiatome (Pb″) ersetzt sind. Ihre typische Formel ist daher

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2^{IV} \\ H_2\,H\,\;H \end{matrix}\right\} O_4$$

Die officinelle Weinsäure ist die Rechtsweinsäure (welche die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts dreht). Es giebt im Ganzen 5 isomere Modificationen der Weinsäure

1) Gewöhnliche Weinsäure oder Rechtsweinsäure,
2) Antiweinsäure oder Linksweinsäure,
3) Traubensäure oder Paraweinsäure,
4) Metaweinsäure,
5) Inactive Weinsäure oder Mesoweinsäure.

Die Traubensäure oder Paraweinsäure kommt als Kalibiparatartrat in den Weinsteinen aus ungarischen und österreichischen Weinen vor. Während die Rechtsweinsäure in grossen Krystallen abscheidet, bildet die Paraweinsäure kleine nadelförmige Krystalle, welche sich nicht selten während der Krystallisation an die grossen Weinsäurekrystalle ansetzen. Lässt man die Traubensäure gähren, so findet man unter den Producten Linksweinsäure. Aus der Mischung concentrirter Lösungen der Rechts und Linksweinsäure sondern sich unter Wärmeentwickelung Krystalle der Traubensäure ab.

Wird die Weinsäure im geschmolzenen Zustande kurze Zeit erhitzt, so geht sie in die gummiartige zerfliessliche Metaweinsäure über, verliert aber nach längerer Erhitzung 1 Aequivalent oder ein halbes Molekül Wasser und verwandelt sich in die unkrystallisirbare Tartrelsäure oder Diweinsäure.

Tartrelsäure

$$C^8\,H^4\,O^{10} + 2\,HO + C^8\,H^4\,O^{10} \quad \text{oder } C^{16}\,H^{10}\,O^{22}$$

Diweinsäure

$$\left.\begin{matrix} (C_4\,H_2\,O_2^{IV})_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_7$$

Bei längerer Erhitzung verliert sie nochmals 1 Aeq. oder ein halbes Molekül Wasser und es hinterbleibt wasserfreie Weinsäure oder Weinsäureanhydrid ($C^8H^4O^{10}$ oder $C_4H_4O_5$). In starker Hitze zerfällt sie in Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Kohlensäure und Wasser.

Das Pulvern der Weinsäure-Krystalle.

Von dem Pulver der Weinsäure verlangt man, dass es fein und sehr weiss sein soll. Beim Zerstossen in einem metallenen Mörser wird das Pulver nicht nur schmutzig und unansehnlich, es wird auch mit Metall verunreinigt. Die Pulverung muss daher in einem steinernen oder porcellanenen Mörser vorgenommen werden, welche Arbeit etwas schwer fällt, weil die Krystalle sehr hart sind. Um vieles leichter ist die Pulverung, wenn man die Weinsäurekrystalle in einer porcellanenen Schale mit 1/2 Th. kochendem Wasser übergiesst, die Lösung unter beständigem Umrühren mit einem Porcellanstabe bis zur Trockne abdampft und diese krümliche, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse im Mörser zu feinem Pulver zerreibt. Hierbei allen Staub abzuhalten, ist eine unerlässliche Sorge.

Prüfung der Weinsäure.

Die Weinsäure existirt im Handel in drei verschiedenen Sorten, welche sich nur durch den Grad der Reinheit unterscheiden. Die Sorte Nr. 0 ist die reinste. Ihre Krystalle sind fast durchsichtig und völlig farblos und dasjenige

Präparat, welches die Pharmakopöe vorschreibt. Die Primasorte enthält nur Spuren Kalksulfat und zuweilen sehr entfernte Spuren Blei, welche zu klein sind, um sie in der Weise, wie die Pharmakopöe prüfen lässt, zu erkennen. Diese zweite Sorte dürfte im Ganzen also genügen, dagegen ist die Secundasorte nicht mehr für den Arzneigebrauch verwendbar, theils wegen der nicht ausreichenden Farblosigkeit der Krystalle, theils wegen grösserer Mengen der verunreinigenden Stoffe oder wegen eines Gehalts freier Schwefelsäure. Dieser letztere Umstand ist Ursache, dass das Pulver dieser Sorte stets feucht ist, und ausgetrocknet immer wieder feucht wird.

Die Prüfung erstreckt sich nach dem Wortlaut der Pharmakopöe auf: 1) metallische Verunreinigungen, wie Blei, Kupfer. Die Verunreinigung mit letzterem Metall ist eine äusserst seltene, diejenige mit entfernten Spuren Blei eben nicht sehr selten. Sind diese nur so gross, dass sie durch Schwefelwasserstoffwasser in der Lösung von 1 Th. Säure in 2 Th. Wasser nicht sofort angezeigt werden, so kommen sie nicht in Betracht. Würde man die Säurelösung mit Aetzammon übersättigen und dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, so würden sie auch nicht zögern, sich durch eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit oder eine schwarzbraune Fällung zu verrathen. Hier treten dieselben Umstände ein, wie sie bei der Citronensäure dargelegt sind (Vergl. S. 63). Eine Prüfung auf Eisengehalt ist nicht erwähnt, weil man annahm, dass eine farblose Säure auch von Eisen frei sein müsse. — 2) auf Schwefelsäure. Spuren Kalksulfat werden selten fehlen, sie sind aber in der besseren Weinsäuresorte meist so klein, dass für den Augenblick, wo Weinsäurelösung und Barytnitratlösung gemischt werden, jede Reaction ausbleibt. Mit einem solchen Ergebniss hätte man sich zufrieden zu stellen. Nach 5—10 Minuten findet sich die Trübung jedenfalls ein, denn eine von Kalksulfat total freie Weinsäure ist eine zu seltene Waare. Hätte die Pharmakopöe eine von Kalksulfat völlig freie Weinsäure fordern wollen, so hätte sie dies auch mit bestimmten Worten angegeben. Ihr Augenmerk scheint hauptsächlich nur auf freie Schwefelsäure gerichtet. Enthält die Weinsäure freie Schwefelsäure, so fühlen sich ihre Krystalle feucht an, oder das Pulver backt beim Drücken zwischen den Fingern zusammen. Diese freie Säure wird in der angegebenen Probe durch eine sofort erfolgende Trübung sicher erkannt. — 3) auf Kalkerde. Wie schon unter 2 erwähnt ist, enthält die Weinsäure fast immer entfernte Spuren Kalksulfat, fast nie Kalktartrat. Wenn bei Vermischung der Weinsäurelösung mit etwas Ammonoxalatlösung sich nicht alsbald eine Trübung einstellt, so ist die Säure als genügend frei von Kalkerde zu erachten. Eine nach 5—10 Minuten erfolgende Trübung wird kaum ausbleiben.

Absichtliche Verfälschungen der Weinsäure sind kaum anzunehmen, eher sind in Folge der Unachtsamkeit der Kaufleute Krystalle von Alaun, Borax und ähnlich krystallisirten Salzen unter den Weinsäurekrystallen vorgekommen. Diese Salze bleiben ungelöst beim Auflösen 1 Th. der Krystalle oder des Pulvers in 3—4 Th. erwärmtem 90proc. Weingeist.

Anwendung.

Die Anwendung der Weinsäure ist im Ganzen dieselbe wie diejenige der Citronensäure, welche letztere jedoch in Betreff ihres milderen sauren Geschmackes in Limonaden vorgezogen wird. Da die Citronensäure mit dem Natronbicarbonat leicht feucht werdende Mischungen giebt, so wird zu den Brausepulvern stets nur Weinsäure genommen. Längere Zeit oder in starken Dosen genommen greift die freie Weinsäure die Verdauungswege an und erzeugt Blutleere. Dosis 0,1—0,45 in verdünnter Lösung mit Zucker.

Acidum valerianicum.

Baldriansäure. Valeriansäure. Acĭdum valerianĭcum. *Acide valérianique. Valerianic acid.*

Eine klare, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,940 bis 0,950 specifischem Gewicht (entsprechend $C_5 H_{10} O_2 + H_2 O$), in jedweder Menge Aether, Weingeist und Salmiakgeist löslich.

Fünfundzwanzig Theile Wasser sollen kaum einen Theil der Säure lösen, welche Lösung blaues Reagenspapier röthen muss, nicht aber durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber getrübt werden darf. Einige Tropfen der Eisenchloridflüssigkeit der Säure, welche durch einen Salmiakgeist, der mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, neutralisirt wurde, hinzugemischt, sollen einen rothbraunen, harzähnlichen Niederschlag hervorbringen, die über demselben sich ansammelnde Flüssigkeit darf jedoch nicht roth gefärbt sein.

Sie werde in mit Glasstopfen versehenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches.

CHEVREUL schied die Valeriansäure im Jahre 1817 zuerst aus dem Delphinöl (dem Fette der Delphine) ab und nannte sie Delphinsäure oder Phocensäure. PENTZ beobachtete 1819 zuerst das Vorhandensein einer Säure in der Baldrianwurzel, welche GROTE 1830 daraus abschied und darstellte. Daher erhielt die anfangs für Essigsäure gehaltene Säure den Namen Baldriansäure. Die Identität der Delphin- und Baldriansäure wurde hierauf von TROMMSDORFF und ETTLING nachgewiesen. DUMAS und auch STAS fanden endlich um 1840 ein Verfahren, die Valeriansäure auf künstlichem Wege aus dem Amylalkohol darzustellen. LIEBIG erzeugte sie durch Behandeln des Leucins oder des Caseïns mit Kalihydrat.

Vorkommen in der Natur.

Die Valeriansäure ist in der Natur ziemlich verbreitet. Im Thierreich findet sie sich im Fette mehrerer Seethiere, wie der Delphine, Seehunde, Walfische, als Glycerid, auch im Schweisse der Füchse wurde sie beobachtet. In grösster Menge ist sie in der Baldrianwurzel, in geringer Menge auch im Kraute von *Valeriāna officinālis L.*, in der Angelikawurzel, in der Wurzel von *Athamanta Oreoselīnum L.*, in den Beerenfrüchten und der Rinde des Schneeballs, *Vibūrnum Opŭlus L.*, im Splint von *Sambūcus nigra L.*, in der Römischen Kamille, in den Früchten des Hopfens und in einer Menge anderer Vegetabilien vorhanden; auch im Stinkasant ist sie nachgewiesen. Bei der fauligen Gährung der Proteïnstoffe tritt unter anderen auch Valeriansäure auf, und ist diese auch an Ammon gebunden im alten Käse vorhanden.

Im Handel existiren zwei Arten Valeriansäure, eine durch Destillation aus der Baldrianwurzel, die andere durch Oxydation aus dem Amylalkohol bereitet. Erstere führen die Droguisten in den Preiscouranten unter dem Namen *Acidum valerianicum e radĭce*, die andere als *Acidum valerianicum arteficiāle* auf. Die Preise derselben verhalten sich durchschnittlich wie 9 : 5. Ein bestimmtes Unterscheidungskennzeichen dieser beiden Säuren ist nicht gekannt. In therapeutischer Beziehung giebt man der aus der Baldrianwurzel bereiteten den Vorzug. Die Pharmacopoea Germanica lässt die eine und die andere Säure zu und giebt nur eine Reaction an, welche für beide Säuren zutrifft.

Darstellung aus der Baldrianwurzel.

10 Kilogm. officineller zerschnittener Baldrianwurzel werden in einer Destillirblase mit circa 50 Liter Wasser und 30 Gm. officineller Phosphorsäure übergossen und nach einer halbtägigen Digestion davon 15—16 Liter abdestillirt. Da zugleich das flüchtige Baldrianöl mit übergeht, so wird das Destillat zunächst mittelst einer Florentiner Flasche, in welcher das obenaufschwimmende Oel (*a*) alsbald und leicht abgesondert gesammelt werden kann, aufgefangen. Nachdem 15—16 Liter Destillat gesammelt sind, giesst man auf den Rückstand in der Blase 15—16 Liter Wasser und destillirt zum zweiten Male 15—16 Liter ab. Nach dieser zweiten Destillation ist die Baldrianwurzel erschöpft, und lohnt es nicht, zum dritten Male zu destilliren. Das von flüchtigem Oele befreite Destillat wird zusammengegossen und nun nach und nach mit krystallisirtem Natroncarbonat gesättigt. Hierbei ist ein Ueberschuss des Natronsalzes zu vermeiden. Von der gesättigten Flüssigkeit nimmt man 100 Gm., erwärmt zur Austreibung der Kohlensäure und prüft mit Lackmuspapier. Erweist sich die Flüssigkeit sauer, so setzt man von einer bestimmt gehaltigen Natroncarbonatlösung bis zur Neutralisation hinzu und berechnet aus der dazu verwendeten Quantität den weiteren Natronzusatz für die ganze Flüssigkeitsmenge. Im Ganzen wird man auf das Destillat aus 10 Kilogm. guter Wurzel 125—150 Gm. reines krystallisirtes Natroncarbonat nöthig haben. Scheidet sich nach der Neutralisation noch ätherisches Oel aus, so lasse man demselben einen Tag Zeit dazu und sondere es alsdann ab. Dann dampft man die dünne Natronvalerianatlösung in einem kupfernen Kessel über freiem Feuer, zuletzt in einer Porcellanschale im Sandbade ab und bringt sie zur Trockne. Ein völliges Entwässern ist gerade nicht nothwendig und würde nur erreicht werden, wenn man das Salz bis 140° erhitzte und zum Schmelzen brächte. Die Austrocknung geschieht nur deshalb, um zu der Zersetzung des Salzes und Abscheidung der Valeriansäure durch Destillation die nöthige Schwefelsäuremenge bestimmen zu können. Auf 11 Th. des nicht völlig trocknen Natronvalerianats sind 8 Th. concentrirter Englischer Schwefelsäure nöthig, denn

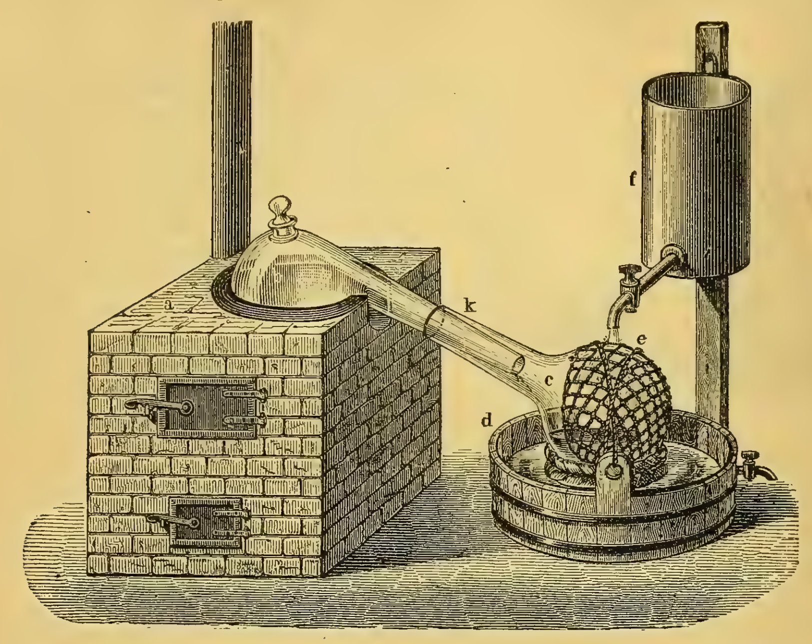


Florentiner Flasche.

$$\underset{124}{NaO, C^{10}H^{9}O^{3}} : \underset{2 \times 49}{2\,(HO, SO^{3})} = \underset{10}{\text{Natronvalerianat}} : \underset{7,9}{\text{Schwefelsäure}}$$

Bei dieser Zersetzung und Destillation müssen wie bei der Destillation der Essigsäure auf 1 Aeq. des Salzes 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat verwendet werden, soll die Absonderung der Valeriansäure leicht und vollständig bewerkstelligt werden. Man löst das trockne zerriebene Natronvalerianat in einer anderthalbfachen Menge Wasser, giebt die Lösung in eine Tubulatretorte, giebt dann die Schwefelsäure dazu, welche vorher gleichfalls mit ihrer anderthalbfachen Menge Wasser verdünnt ist, und lässt das Ganze einen halben Tag stehen, ehe man die Destillation einleitet. Während dieser Zeit sondert sich die Valeriansäure an der Oberfläche der Mischung in Gestalt eines braunen Oeles ab. Der Destillationsapparat besteht einfach aus Retorte und ohne Lutum vorgelegtem Kolben, welcher aber eine gute Abkühlung erfordert, so wie die folgende Figur angiebt. Die Retorte, welche nur zu ⅓ ihres Rauminhaltes angefüllt sein darf, steht in einem Sandbade und wird während der Destillation mit einer Papphaube bedeckt, um die Abkühlung durch die Luft abzuschwächen. Die Destillation wird bis fast zur Trockne fortgeführt. Das Destillat giesst man in ein cylindrisches

enges Gefäss, wo es sich nach mehrstündigem Stehen vollständig in zwei Schichten sondert, in eine untere wässrige, Valeriansäure gelöst enthaltende, und eine obere ölähnliche, aus der officinellen Valeriansäure bestehende. Letztere Schicht wird entweder mittelst eines Scheidetrichters oder einer Saugflasche abgehoben. Die Ausbeute aus 10 Kilogm. trockner Baldrianwurzel beträgt 80—90 Gm. offici-



neller Säure und 85—100 Gm. ätherischen Oels, welches 4—5 Proc. Valeriansäure enthält. Die wässrige Flüssigkeit neutralisirt man mit Natroncarbonat, dampft sie ein und macht den Rückstand völlig trocken, um ihn als Valerianat zur Darstellung anderer Valerianate zu benutzen.

In Betreff dieser Darstellungsweise ist noch zu erwähnen, dass die Destillation aus der Wurzel durch Wasserdampf von ½ Atmosphäre Spannung ausführbar ist. Einige behaupten, dass die Valeriansäure in der Wurzel zum Theil an Basen gebunden sei, und setzen deshalb etwas Schwefelsäure hinzu. Da noch andere freie Säuren, z. B. Aepfelsäure, gegenwärtig sind, so hat man auch wiederum diesen Säurezusatz für ganz überflüssig gehalten. Der von mir oben angegebene Zusatz von Phosphorsäure hat sich in praxi gut erwiesen, da er aus derselben Wurzel gegen $^1/_{12}$ mehr Valeriansäure erzielen liess. Anderentheils sättigt er das im Wasser, womit die Wurzel übergossen wird, etwa vorhandene Kalkcarbonat oder Ammoncarbonat und macht er das Kupferoxyd, welches die Innenfläche der Blase gewöhnlich bekleidet, unschädlich.

Gerhard, Lefort und andere, welche von der Ansicht ausgehen, dass die Valeriansäure das Oxydationsproduct aus dem Valerol ($C^{12}H^{10}O^2$) sei, und welche in der Baldrianwurzel Valerol, Borneen, Borneol und Valeriansäure gefunden haben, lassen entweder dem Wasser, womit die Wurzel übergossen wird, etwas Schwefelsäure und Kalibichromat zusetzen, oder empfehlen mehrwöchentliches Stehenlassen des Destillats an der Luft, oder sie lassen die Baldrianwurzel mit Wasser, welches einige Procent Aetznatron gelöst enthält, befeuchtet längere Zeit an der Luft stehen, ehe sie dieselbe mit einem Ueberschuss Schwefelsäure

und mit der genügenden Menge Wasser in die Destillirblase geben. Andere nehmen an, dass die Valeriansäure in der Baldrianwurzel an Alkali oder Kalk gebunden sei, und geben aus diesem Grunde, wie schon vorhin erwähnt ist, der Masse in der Destillirblase etwas Schwefelsäure zu. ASCHOFF, WITTSTEIN, LAUDET haben jedoch nicht gefunden, dass mit allen diesen Methoden eine grössere Ausbeute an Valeriansäure zu erzielen gewesen wäre.

Darstellung der Valeriansäure aus Amylalkohol.

Die künstliche Erzeugung der Valeriansäure beruht in der Oxydation des Amylalkohols (Kartoffelfuselöl) unter Substitution von 1 At. Sauerstoff für ein Molekül Wasserstoff.

Amylalkohol		Sauerstoff		Wasser		Valeriansäure
$C^{10}H^{11}O, HO$	und	$4\,O$	geben	$3\,HO$	und	$C^{10}H^{9}O^{3}$
$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$	und	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$	geben	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	und	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O'\\H\end{matrix}\right\}O$

Eine tubulirte Retorte füllt man zu circa $1/3$ ihres Rauminhaltes mit 1000 Gm. Kalibichromat in kleinen Stücken und 800 Gm. Wasser, stellt sie in ein Sandbad, legt ohne Lutum einen Kolben an und setzt in den Tubus der Retorte einen langröhrigen Trichter ein, so dass dieser ungefähr 1 Cm. tief in das Wasser eintaucht. Durch diesen Trichter giesst man nun allmählig in kleinen Portionen ein kaltes Gemisch aus 200 Gm. Amylalkohol und 800 Gm. concentrirter Schwefelsäure. In Folge der daraus hervorgehenden Reaction erhitzt sich der Retorteninhalt so stark, dass die Destillation ohne Anwendung von Feuer vor sich geht. Nur wenn diese freiwillige Destillation aufhört, beginnt man mit der Heizung des Sandbades. Der Zusatz jener Mischung aus Amylalkohol und Schwefelsäure darf nur in kleinen Portionen und allmählig geschehen, damit die Reaction nicht zu heftig werde und ein plötzliches Uebersteigen des Retorteninhaltes in die Vorlage oder selbst ein Zerspringen der Retorte veranlasse. Anfangs sollten die Zusätze nicht 4 Gm. Amylalkohol oder 20 Gm. der Schwefelsäuremischung übersteigen, später können sie doppelt so gross sein. Das Eintragen von 1000 Gm. Amylalkohol-Schwefelsäuremischung wird fast 100 Minuten Zeit erfordern.

Nachdem beinahe 800 Gm. Flüssigkeit unter Abkühlung der Vorlage übergegangen sind, lässt man das Sandbad etwas erkalten, legt aus Vorsorge eine andere leere Vorlage vor, giesst durch den Tubus der Retorte ein noch heisses Gemisch aus 800 Gm. Englischer (concentrirter) Schwefelsäure und 1000 Gm. Wasser ein und setzt die Destillation so lange fort, bis 1000 Gm., mit dem früheren Destillat in Summa also 1800 Gm. oder 1,8 Liter, übergegangen sind. Beide Destillate werden nun zusammengemischt und mit Natroncarbonat, besser mit Aetznatronlauge neutralisirt, der hierbei sich als eine leichte Flüssigkeitsschicht absondernde unreine Valeriansäure-Amyläther wird abgehoben, die wässrige, hauptsächlich Natronvalerianat enthaltende Flüssigkeit aber eingetrocknet und in gleicher Weise behandelt, wie weiter oben angegeben ist. Bei guter Leitung aller Operationen können 100 bis 115 Gm. Valeriansäure gewonnen werden.

Je nach der Reinheit des verwendeten Amylalkohols entstehen bei dieser Oxydation kleine Mengen Essigsäure, welche die Valeriansäure verunreinigen, derselben aber leicht durch zweimaliges Ausschütteln mit circa einem halben Volum destillirtem Wasser entzogen werden können. Buttersäure, die sich in stärkeren Spuren bildet, ist kaum ganz zu entfernen. Durch Schütteln mit Wasser gelingt es wenigstens nur unvollkommen.

Der obige theils auf der destillirenden wässrigen Flüssigkeit schwimmende und beim Neutralisiren mit Natron sich mehr abscheidende Valeriansäureamyläther enthält noch Valeraldehyd. Wenn man diese Flüssigkeit in einer Flasche

mehrere Tage fleissig mit frischer Luft durchschüttelt und dann mit Natronlauge der Destillation unterwirft, so wird sie zersetzt; Amylálkohol destillirt über und Natronvalerianat bleibt als Rückstand in der Blase. Oder man destillirt von diesem Valeriansäure-Amyläther im Wasserbade den bei 97° siedenden Valeraldehyd ab, wäscht den rückständigen Aether mit verdünnter Natroncarbonatlösung aus und bewahrt ihn als Aepfeläther.

Diese Vorschrift zur Darstellung der Valeriansäure rührt von TRAUTWEIN her. Nach KOLBE soll man eine fast heiss gesättigte Lösung von 2 Th. Kalibichromat nahezu erkalten lassen, mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mischen, das Gemisch noch heiss in eine geräumige tubulirte Retorte geben, bis zum gelinden Kochen erhitzen nnd nun nach und nach mit kleinen Portionen Amylalkohol versetzen, bis der Retorteninhalt eine rein grüne Farbe angenommen hat. Zweckmässig ist es jedoch hierbei, den Retortenschnabel in einer aufsteigenden Lage zu erhalten und in einer Weise mit dem Liebig'schen Kühler zu verbinden, wie beistehende Abbildung angiebt. In diesem Falle verdichtet sich der gleichzeitig in Folge ungenügender Oxydation entstehende Valeraldehyd und fliesst in die Retorte zurück.



Eigenschaften der Valeriansäure im Allgemeinen.

Die reine Valeriansäure ($HO, C^{10}H^9O^3$ oder $C_5H_{10}O_2$) bildet eine farblose, einem ätherischen Oele ähnliche Flüssigkeit von baldrianartigem, an faulen Käse erinnerndem Geruch und brennendscharfem, saurem, widrigem, hinterher fruchtartig süsslichem Geschmack, von einem specifischen Gewicht von 0,955 bei 0°, von 0,938 bei 15°, von 0,931 bei 20°. Ihr Siedepunkt liegt bei 175° und ihr Erstarrungspunkt unter 15° Kälte. Bei mittlerer Temperatur ist sie löslich in 28—30 Th. Wasser, andererseits löst sie den fünften Theil ihres Gewichtes Wasser und bildet damit ein characteristisches Hydrat. Mit Weingeist, Aether, Chloroform, Essigsäure ist sie fast in allen Verhältnissen mischbar. Auf die Zunge gebracht, erzeugt sie einen weissen Fleck. Angezündet brennt sie mit weisser russender Flamme.

Die Valeriansäure, welche fast $^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser gelöst hat, oder durch irgend eine starke Säure aus einer concentrirten Valerianatlösung abgeschieden wird, oder in concentrirter wässriger Lösung mit Chlorcalcium (als wasserentziehende Substanz) behandelt wird, geht in das Hydrat von der Formel $HO, C^{10}H^9O^3 + 2HO$ oder $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ über, welches nach der dualistischen Ansicht oft Terhydrat oder Trishydrat genannt wird. Dieses Valeriansäureterhydrat hat ein höheres specifisches Gewicht und zwar bei 15° von 0,950 bis 0,955; sein Siedepunkt liegt bei 165°. Es ist in 26—27 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich. Im Geruch und Geschmack ist es der reinen Valeriansäure ähnlich. Wenn es der Destillation unterworfen wird, so geht anfangs eine wasserhaltige Säure über, theils begleitet von diesem Hydrat, zuletzt folgt die Säure $HO, C^{10}H^9O^3$.

Eigenschaften der officinellen Valeriansäure.

Die Valeriansäure der Pharmakopöe ist trotz der beigesetzten Formel $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ entweder ein Gemisch der reinen Valeriansäure oder des Monohydrats derselben mit dem Terhydrat oder auch nur das Terhydrat. Diese Behauptung ergiebt sich aus der von der Pharmakopöe gemachten Angabe des specifischen

Gewichts, welchem ein Spielraum von 0,940—0,950 gelassen ist, und aus der Vorschrift, dass 25 Th. Wasser kaum 1 Th. der Säure lösen dürfen.

Chemie der Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist eine einatomige Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und entspricht einem einatomigen Alkohol, dem Amylalkohol, $C_5H_{12}O$. Da die Alkohole durch ein Oxydationsmittel H_2 verlieren, so entstehen aus ihnen Aldehyde, aus dem Amylalkohol der Valeraldehyd ($C_5H_{10}O$), welcher wie die anderen Aldehyde durch weitere Sauerstoffaufnahme in die entsprechende Säure übergeht:

$$\underset{\text{Valeraldehyd}}{2\,C_5H_{10}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Sauerstoff}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Valeriansäure}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O\right)}.$$

Die Alkohole können aber auch H_2 gegen O austauschen und dann entsteht direct die entsprechende Säure:

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Sauerstoff}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Valeriansäure}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9O'\\H\end{matrix}\right\}O}.$$

Die Valeriansäure entsteht auch durch ein 12stündiges Erhitzen eines Gemenges aus 1 Th. Amylalkohol und 10 Th. Natronkalk anfangs bis auf 170°, später bis auf 200°, bis die Gasentwickelung aufhört. Das nun pyrophorische Gemenge lässt man unter Luftabschluss erkalten und destillirt es mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure übergossen.

Die Baldriansäuresalze, Valerianate, sind meist neutral und lassen sich gewöhnlich durch Sättigung der Säure mit dem Carbonat der Base darstellen. Im trocknen Zustande sind sie gewöhnlich geruchlos, im feuchten Zustande dagegen riechen sie nach Valeriansäure. Meist fühlen sie sich fettig an und zeigen dann, auf Wasser geworfen, ein eigenthümliches Rotiren. Der Geschmack ist süsslich, hinterher stechend. Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure u. a. scheiden Valeriansäure aus den Valerianaten ab (Buttersäure wird von der Valeriansäure abgeschieden).

Prüfung der offic. Valeriansäure.

Die Pharmakopöe lässt die Valeriansäure prüfen auf:

1) einen zu grossen Wassergehalt oder eine Verunreinigung mit Weingeist, denn eine solche Valeriansäure wird stets weniger als 25 Th. Wasser von mittlerer Temperatur zur Lösung erfordern. Auch eine Säure, welche stark mit Essigsäure oder Buttersäure verunreinigt ist, löst sich meist in weniger als 25 Th. Wasser.

2) eine Verunreinigung mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Erstere kann durch eine nicht sorgfältige Destillation der Mischung von Natronvalerianat und Schwefelsäure vorkommen, letztere durch Entwässerung des Destillats mittelst Chlorcalciums. Die wässrige Lösung der Valeriansäure mit Chlorbaryumlösung versetzt lässt bei Gegenwart von Schwefelsäure Barytsulfat, mit Silbernitratlösung versetzt dagegen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff Chlorsilber, beide als weisse Niederschläge, fallen.

3) eine Verunreinigung mit Essigsäure. Man soll die Valeriansäure mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Salmiakgeist und Wasser neutral machen, die Flüssigkeit mit etwas Eisenchloridlösung versetzen und den harzähnlichen Niederschlag von Eisenoxydvalerianat absetzen lassen (oder durch Filtriren sondern). Die über dem Niederschlag sich sammelnde Flüssigkeit (oder das Filtrat) darf keine rothe Färbung haben, denn solche ergiebt die Lösung von Eisenoxydacetat (Ferriacetat).

4) Unberücksichtigt lässt die Pharmakopöe eine Verunreinigung mit kleinen

Mengen Buttersäure, denn grössere Mengen werden schon durch die grössere Löslichkeit in Wasser (unter 1) verrathen. Speciell prüft man auf Buttersäure, wenn man die wässrige Lösung der Valeriansäure mit Kupferacetatlösung versetzt. Es erfolgt durch das entstehende Kupferbutyrat sogleich eine Trübung (oder ein krystallinischer Niederschlag). Das Kupfervalerianat scheidet erst später in Gestalt von Oeltropfen, welche nach und nach krystallinisch erstarren, ab.

Aufbewahrung. Die Aufbewahrung der Valeriansäure soll nach der Pharmakopöe in Gläsern mit Glasstopfen geschehen. Da Glasstopfen nicht völlig dicht schliessen, und die Valeriansäure in den meisten Apotheken Jahre hindurch unberührt stehen wird, so würde ich einen guten Korkstopfen für sie als einen besseren Verschluss empfohlen haben. Valeriansäure ist, auf die Haut oder Zunge gebracht, kaum $^1/_3$ so ätzend wie die Essigsäure.

Anwendung. Die Anwendung der Valeriansäure erstreckt sich meist nur auf Darstellung einiger Valerianate, höchst selten findet sie in Stelle des Baldrians zu 3 bis 10 Tropfen pro dosi in weingeistigen Tinkturen oder Mixturen Verwendung.

Aconitinum.

Akonitin. Aconitīnum. Aconitīna. (Aconitinum Germanicum).
Aconitine. Aconitia.

Ein weisses oder gelblich weisses, geruchloses Pulver, von bitterem hintennach scharfem, im Schlunde kratzendem Geschmack, von alkalischer Reaction, in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslich; in heissem Wasser erweicht es und fliesst in eine harzähnliche Masse zusammen, alsdann löst es sich in funfzig Theilen des heissen Wassers langsam auf. Es wird durch concentrirte Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst, welche sich nach vierundzwanzig Stunden in Braunroth umwandelt. Mit Phosphorsäure übergossen färbt es sich beim Abdampfen im Wasserbade violett.

Es werde mit grosser Vorsicht aufbewahrt.

Geschichtliches. GEIGER und HESSE fanden das Akonitin (1833) zuerst in dem Kraute des *Aconītum Napellus L.*, welches früher officinell war, und stellten es daraus her.

Vorkommen des Aconitins. Akonitin findet sich in allen Theilen des *Aconītum Napellus*, in grösster Menge aber in den Wurzelknollen dieser Pflanze, dann in geringerer Menge in *Aconītum Stoerkiānum Reichenbach*, *A. variegatum*, *A. Anthōra*, *A. paniculātum*, in diesen aber neben einem Alkaloid, welches von HÜBSCHMANN Akolyktin genannt wurde. Von T. und H. SMITH wurde (1864) in diesen Aconitarten dagegen ein anderes, von ihnen Akonellin genanntes Alkaloid nachgewiesen, welches jedoch JELLETET für Narkotin hält. Es scheint auch Aconitarten zu geben, welche gar kein Akonitin enthalten, denn HÜBSCHMANN fand

im *Aconītum Lycoctŏnum L.* kein Akonitin, sondern zwei davon verschiedene Basen, welche er Lykoktonin und Akolyktin nannte. Das von demselben Chemiker im *Aconitum Napellus* und anderen Akonitarten in geringer Menge neben Akonitin (1857) aufgefundene und Napellin genannte Alkaloid hielt derselbe später für wahrscheinlich identisch mit dem Akolyktin.

Akonitinart. des Handels.

Im Handel kommen verschiedene Alkaloide vor, welche den Namen Akonitin führen. Das Akonitin, welches Pharmacopoea Germanica aufgenommen hat, ist das sogenannte Deutsche *(Aconitinum Germanicum)*. Das Französische *(A. Franco-Gallicum)*, welches von HOTTOT in Paris dargestellt und wahrscheinlich einer anderen Akonitart entnommen wird, soll an Giftigkeit noch das Englische *(A. Anglicum)* von MORSON dargestellte und von FLÜCKIGER Nepalin, von HÜBSCHMANN Pseudoakonitin genannte Akonitin übertreffen. Man hat dieses Präparat um vieles giftiger als das Deutsche gefunden, jedoch hat sich auch herausgestellt, dass aus England ein Akonitin kommt (z. B. das von der Firma HOPKIN & WILLIAMS gelieferte), welches von dem Deutschen kaum abweicht. Man wird wahrscheinlich in England sowohl aus Ostindien, wie aus Deutschland bezogene Akonitknollen, oder beide Arten Knollen gemischt, auf Akonitin verarbeiten. Bei Bezug des Akonitins durch den Handel ist es jedenfalls, da die Akonitinarten eine so sehr verschiedene Wirkung zeigen, gerathen, die Art genau anzugeben. Der Apotheker in Deutschland wird *Aconitinum Germanicum* halten und dasselbe von einer sicheren Firma, wie z. B. MERK in Darmstadt, beziehen.

Darstellung d. Deutschen Akonitins.

Da das Akonitin in grösster Menge in den Wurzelknollen des auf den Gebirgshöhen des südlichen Deutschlands wildwachsenden *Aconitum Napellus* enthalten ist, so wird es auch nur aus diesen Wurzelknollen abgeschieden. Das folgende Verfahren der Darstellung des Deutschen Akonitins giebt gute Resultate.

In einer kupfernen Destillirblase übergiesst man 100 Th. der in ein grobes Pulver verwandelten Knollen des *Aconitum Napellus (Tubĕra Aconīti)* mit 500—600 Th. 80—90procentigem Weingeist, setzt den Helm auf und erhitzt, bis ungefähr 10 Th. Weingeist überdestillirt sind. Dann lässt man erkalten und kolirt am anderen Tage den Blaseninhalt durch einen leinenen Spitzbeutel. Nach dem Ablaufen der Tinktur giebt man die Wurzelknollenmasse in die Blase zurück, übergiesst sie mit circa 400 Th. Weingeist und verfährt, wie vorhin angegeben ist, mit dem Unterschiede, dass man die Wurzelknollenmasse auspresst. Statt dieser zweiten Digestion kann man auch wegen geringeren Weingeistverlustes den Blaseninhalt aus der ersten Digestion direct in ein Deplacirgefäss geben, darin nach dem Ablaufen der Flüssigkeit zuerst mit 200 Th. Weingeist übergiessen und dann den Weingeist in bekannter Weise mit Wasser deplaciren. Ein Deplacirgefäss für grössere Massen besteht in einem hölzernen Fasse mit einem eingelegten und mit Flanell überzogenen Siebboden und einem Hahn am unteren Boden. Die auf eine oder die andere Weise erlangten Colaturen werden gemischt in eine im Wasserbade stehende Destillirblase gegeben und, nachdem der grösste Theil des Weingeistes abgezogen ist, in einer porcellanenen Schale so weit im Wasserbade abgedunstet, bis aller Weingeist verflüchtigt ist. Vortheilhaft ist die Verdampfung des Weingeistes im Vacuumapparat bei einer Wärme von 40—50°, weil eine höhere Temperatur nicht ohne nachtheiligen Einfluss auf das Akonitin ist.

Das rückständige, noch warme, honigdicke Extract mischt man nun mit circa einem dreifachen Volum (60 Th.) heissem Wasser, welches mit wenig verdünnter Schwefelsäure (circa 2 Th.) sauer gemacht ist, lässt zwei Tage absetzen und

filtrirt dann durch ein vorher mit Wasser benetztes Papierfilter in einen Glaskolben. Das Filtrat versetzt man nun mit soviel Aetzammon, dass dieses nur wenig vorwaltet, und stellt den Kolben, nachdem er einige Zeit an einem warmen Orte gestanden, eine Stunde in das Wasserbad und dann einen Tag an einen ziemlich kalten Ort, damit der entstandene Niederschlag sich genügend absetze. Diesen Niederschlag sammelt man in einem vorher mit Wasser nass gemachten Filter und trocknet ihn sammt Filter an einem lauwarmen Orte. Nachdem er mit Vorsicht unter Vermeidung des Aufathmens des Staubes zu einem Pulver zerrieben ist, erschöpft man ihn mit weingeistfreiem Aether, zunächst durch längere Maceration, dann auf dem Verdrängungswege. Von den in einem Kolben gesammelten Aetherflüssigkeiten destillirt man aus einem circa 50° warmen Wasserbade den Aether vollständig ab, übergiesst dann den Rückstand im Kolben mit wenig warmem destillirtem Wasser (circa 10 Th.) und verdünnter Schwefelsäure (circa $1^1/_2$ Th.), macerirt mit gereinigter Thierkohle, filtrirt und versetzt dann das Filtrat mit Aetzammon, bis dieses nur wenig vorwaltet. Der dadurch entstandene Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser abgewaschen und an einem schwach lauwarmen Orte oder über Aetzkalk getrocknet. Wäre er nicht hinreichend farblos, so löst man ihn dann nochmals in wenig Wasser und verdünnter Schwefelsäure und fällt wiederum mit Ammon aus.

Die Ausbeute an reinem Akonitin ist sehr verschieden je nach der Güte und dem Vaterlande der Akonitknollen. Sie beträgt durchschnittlich aus 1000 Gm. oder 1 Kilogm. trockner Knollen 6 Gm., kann aber auch bei Verarbeitung zuckerarmer Knollen 9 Gm. erreichen. Die Flüssigkeiten aus der Fällung des Akonitins durch Aetzammon enthalten immer noch ansehnliche Mengen Akonitin; man giesst sie daher nicht weg, sondern vereinigt sie, dampft sie mit Schwefelsäure angesäuert auf ein Drittelvolum ein und schüttelt sie, nachdem sie wieder mit Ammon alkalisch gemacht sind, mit Aether aus, welcher abdestillirt das Alkaloid hinterlässt. Das Akonitin wird in vorstehender Weise abgeschieden stets amorph gewonnen.

Diese Darstellungsweise des Akonitins hat folgende Erklärung. In den Akonitknollen ist das Alkaloid an Pflanzensäure (Akonitsäure) gebunden vorhanden, das pflanzensaure Alkaloid aber in Weingeist löslich, welcher wiederum Stärkemehl, Schleim- und Pektinstoffe der Knollen ungelöst lässt, dagegen aber daraus Rohr- und Fruchtzucker, Fett, Harz aufnimmt. Wird daher aus dem weingeistigen Auszuge der Knollen der Weingeist beseitigt und das rückständige Extrakt mit Wasser verdünnt und bei Seite gestellt, so scheidet alles Fett und der grösste Theil des Harzes (ein geringer Theil desselben bleibt wegen der Gegenwart von Zucker in Lösung) ab, und können sie durch Filtration beseitigt werden. Damit diese abscheidenden Stoffe durch Flächenanziehung nicht auch pflanzensaures Akonitin mit sich führen, geschieht der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, welche das Alkaloid in der Wassermenge löslicher macht. Das Filtrat, welches Akonitinsulfat, Zucker, Extraktivstoffe und kleine Mengen Harz enthält, mit Aetzammon bis zum Vorwalten versetzt, lässt Akonitin fallen, während das entstandene schwefelsaure und pflanzensaure Ammon in Lösung verbleibt. Damit die Abscheidung des Akonitins möglichst perfect und auch eine Lösung des Harzes durch die vorwiegende Aetzammonmenge erzielt wird, soll das Gemisch erwärmt und dann an einen kalten Ort gestellt werden. Die Zeit des Kaltstehens ist auf einen Tag normirt. Wenn es sein kann, ist es sogar besser, sie auf zwei Tage auszudehnen, wenn auch die Menge Akonitin, welche sich am zweiten Tage ausscheidet, eine sehr unbedeutende ist. Der getrocknete Niederschlag wird mit Aether erschöpft, weil dieser das Akonitin am reichlichsten löst, und etwa die dem Niederschlage anhängenden extraktiven Stoffe und

Salzsubstanzen nicht löst. Der Aether muss des letzteren Umstandes wegen möglichst frei von Weingeist sein.

Darstellung des Französ. Akonitins.

HOTTOT und LIÉGEOIS bringen das Französische Akonitin in den Handel. Wie aus der Grösse der von HOTTOT angegebenen Ausbeute hervorgeht, verarbeiten sie die Knollen des auf dem Jura und den Gebirgen des südlichen Frankreichs heimischen Akonits und anderer Akonitarten. Die Bereitung ist nach der Angabe dieser Männer folgende: Die zerkleinerten Knollen werden mit 85 procentigem Weingeist, der mit Schwefelsäure sauer gemacht ist, extrahirt, der Weingeist wird dann von dem Auszuge abdestillirt, das auf dem wässrigen Rückstande aufschwimmende fette Oel theils abgehoben, theils durch Ausschütteln mit Aether weggenommen, nun die saure ölfreie wässrige Brühe mit gebrannter Magnesia gemischt und mit Aether ausgeschüttelt, von der Aether-Lösung der Aether abdestillirt, der Rückstand (unreines Akonitin) mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Thierkohle macerirt und entfärbt und das Filtrat mit Ammon ausgefällt etc. HOTTOT will aus 1000 Th. Akonitknollen nur 0,4—0,6 Th. Akonitin gewinnen.

Darstellung des Engl. Akonitins.

Die Darstellungsmethode nach MORSON, sowie der Firma HOPKIN und WILLIAMS in England ist nicht von der oben für das Deutsche Akonitin angegebenen verschieden, nur verwendet man auch aus Ostindien kommende Akonitknollen. Diese kommen in zwei verschiedenen Arten in den Handel. Die eine Art ist von harter, fast hornartiger Structur und sehr schwer, die andere Art ist weit leichter und innen von kreidigem Aussehen und lockerer Structur. Erstere soll 0,7—0,9 Proc., die letztere 1,25—1,5 Proc. Alkaloid enthalten. Wahrscheinlich stammen beide Knollenarten von *Aconitum ferox Wall.*, sind aber zu verschiedenen Zeiten gesammelt. Im Uebrigen werden grosse Mengen Deutscher Akonitknollen in England eingeführt, und liegt die Erklärung der verschiedenen Wirkung und Beschaffenheit des aus England kommenden Akonitins nahe. Man bereitet es eben dort aus jeder Akonitknollenart, welche gerade der Handel bequem und billig bietet. Die aus Nepal und anderen Gebirgsländern Ostindiens kommenden Knollen, Bikh genannt, sollen ein von Akonitin ganz abweichendes Alkaloid geben, welches HÜBSCHMANN Pseudoakonitin nennt.

Eigenschaften des Akonitins.

Die Characteristik, welche die Pharmakopöe von dem officinellen Akonitin giebt, lässt annehmen, dass sie sich auf das aus unseren Deutschen Knollen bereitete Akonitin bezieht, nur der scharfe Nachgeschmack, welcher von HÜBSCHMANN am Deutschen Akonitin mit aller Bestimmtheit verneint worden ist, scheint dagegen zu sprechen. Hierbei ist zu beachten, dass HÜBSCHMANN die wässrige Lösung auf den Geschmack prüfte, dass dann aber der auf den bitteren folgende scharfe Geschmack wenig ausgeprägt ist, dagegen aber bedeutend zum Vorschein kommt, wenn man einige Stäubchen Akonitin trocken auf die Zunge bringt.

Das aus den Wurzelknollen des in Süd-Deutschland wildwachsenden *Aconitum Napellus* dargestellte, sogenannte Deutsche Akonitin, welches wahrscheinlich kein bestimmt abgegrenzter chemischer Körper sein wird und mehr oder weniger von einem anderen nicht gekannten Akonitalkaloid enthalten mag, bildet ein weisses oder fast weisses, amorphes, geruchloses, luftbeständiges, an Papier nicht haftendes, in Wasser untersinkendes Pulver von bitterem, hintennach allmählig sich entwickelnden scharfen kratzenden Geschmack. Es ist alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale Salze, von welchen jedoch nur wenige krystallisiren. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig, überhaupt schwer

löslich, leicht in einem mit Säure sauer gemachten Wasser. Unter Wasser erhitzt backen die Akonitinpartikel zusammen zu einer weichen, harzähnlichen, nicht durchsichtigen Masse, welche von dem kochenden Wasser an die Oberfläche gerissen werden und, wenn sie sich hier nicht an die Gefässwandung anhängen, beim Unterbrechen des Aufwallens wieder auf den Grund des Wassers niedersinken. Dass sich dann das Akonitin in 50 Th. heissem Wasser löse, wie die Pharmakopöe angiebt, lässt sich vielleicht bestreiten und wären 100 Th. dem Lösungsverhältniss näher gerückt. Wenigstens wäre ein in 50 Th. heissem Wasser nicht lösliches Akonitin nicht zu beanstanden. Es ist löslich in circa 4 Th. 90proc., in 5 Th. 80proc. Weingeist, in 2 Th. Aether, 2,5 bis 3 Th. Chloroform, auch löslich in Amylalkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther. Diese Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Akonitin als eine farblose, glänzende, amorphe Masse. Es ist wasserfrei. Beim Erhitzen bis zu 120° schmilzt es zu einer klaren Masse, bei stärkerer Hitze verkohlt es und verbrennt ohne Rückstand. Die Formel ist $C^{60}H^{47}NO^{14}$ oder $C_{30}H_{47}NO_7$ (nach v. PLANTA).

Identitätsreactionen und Prüfung des Akonitins.

Identitätsreactionen giebt die Pharmakopöe zwei an, welche sich gegenseitig ergänzen. Die erste ist, dass sich das Akonitin in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löst, welche sich nach 24 Stunden in Braunroth umändert. Von dieser Reaction ist zu bemerken, dass das Braunroth einen violetten Farbenton annimmt und endlich nach zwei Tagen die Lösung farblos wird.

Die zweite Identitätsreaction ist die violette Färbung, welche das mit Phosphorsäure übergossene Akonitin beim Abdampfen im Wasserbade annimmt. Diese Reaction ist von HERBST angegeben. Man löst etwas Akonitin in circa 3 CC. der officinellen Phosphorsäure und dampft die Lösung in einem porcellanenen Schälchen, aber nicht über freier Flamme, am besten im Wasserbade oder im Sandbade (zwischen 80—95°) ab. Es kommt die Flüssigkeit dann an einem gewissen Concentrationspunkt an, wo sie eine violette Farbe annimmt, welche Farbe in der Kälte lange anhält. Mit verdünnter Schwefelsäure erreicht man dasselbe, nur weniger sicher. Im Uebrigen verhalten sich Delphinin und Digitalin ähnlich, Delphinin löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure hellbraun und diese Lösung wird erst auf Zusatz von Bromwasser röthlich-violett, und Digitalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Die Prüfung würde sich 1) auf das Verhalten des Akonitins gegen Papier, 2) auf das Verhalten unter kochendem Wasser, 3) auf das Resultat der beiden Identitätsreactionen, 4) auf die völlige Verbrennlichkeit erstrecken.

Das als Englisches Akonitin bezeichnete Präparat ist schmutzigweiss, haftet dem Papiere an, schmeckt nicht bitter, aber ungemein brennend und kratzend und schmilzt nicht unter kochendem Wasser. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln erfordert es eine 30—50mal grössere Menge. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos. Das sogenannte Französische Akonitin zeigt sich in physikalischer und chemischer Beziehung kaum vom Deutschen verschieden, zeigt aber angeblich andere physiologische Wirkungen.

Aufbewahrung des Akonitins.

Akonitin gehört zu den starken Giften und muss daher neben anderen directen Giften aufbewahrt werden. Hat man auch ein Englisches und Französisches gleichzeitig im Vorrath, so ist in Rücksicht auf ihre abweichende Wirkung das Etiquett auch genau mit dem Nationale zu versehen und diesem die Nota: „nur auf besonderes Verlangen des Arztes zu dispensiren“ anzuhängen.

Anwendung d. Akonitins.

Das Akonitin kommt innerlich selten zur Anwendung, und dann giebt man es zu 0,001—0,004 Gm. zwei- bis dreimal täglich in Pillen oder Trochisken,

nicht empfehlenswerth in weingeistiger Lösung (1 zu 100) bei rheumatischen Leiden und Neuralgien. Zu subcutanen Einspritzungen nimmt man eine Lösung aus 1 Akonitin, 1 reiner off. Salzsäure und 100—150 Wasser (Dosis der Einspritzung 5—15 Theilstriche der Pravaz'schen Injectionsspritze oder 0,001 bis 0,003 Gm. Akonitin). Aeusserlich in Salben verbindet man 2—3 Akonitin mit einigen Tropfen Weingeist angerieben mit 100 Fettsubstanz. Als stärkste Dosis, welche der Arzt ohne das ! nicht überschreiten soll, giebt die Pharmakopöe 0,004, auf den Tag über 0,03 Gm. an.

Adeps suillus.

Schweineschmalz. Schweinefett. Fett. Axungĭa. Axungia Porci. Axungia porcīna. *Axonge. Sain doux. Graisse de porc. Hogslard. Prepared lard.*

Es soll sehr weiss, fast geruchlos und ohne ranzigen Geschmack sein. Es wird durch Ausschmelzen des im Netz und an den Nieren hängenden Fettes bereitet.

Sus Scrofa *L.* Schwein.
Säugethiere *(Mammalia).* Ord. Dickhäuter *(Pachydermata).*

Das Schweineschmalz wird in Rinder- oder Schweinsblasen oder in hölzernen Fässern verpackt in bedeutenden Massen in den Handel gebracht. Vorzuziehen ist das in Blasen gefüllte, das sich in dieser Verpackung auch besser und länger aufbewahren lässt. Das aus Amerika zu uns gebrachte Fett ist gewöhnlich von zu weicher Consistenz und für pharmaceutische Zwecke nicht brauchbar. Da das Schweinefett des Handels häufig nicht von der gehörigen Güte ist, ja sogar mit verschiedenen Substanzen verfälscht angetroffen wird, so ist die Ausschmelzung im pharmaceutischen Laboratorium stets der sicherste Weg, in den Besitz eines guten Schweineschmalzes zu gelangen.

Das Schwein (*Sus Scrofa domesticus*) hat ein Fett von zweierlei Consistenz. Das eine, Speck genannt, liegt unmittelbar unter der Haut und ist oleïnreicher und daher weicher als das andere in der Bauchhöhle, in der Nähe der Rippen und Nieren in dicken Schichten abgelagerte, welches im gewöhnlichen Leben mit dem Namen Schmer (Liesen, Lendenfett) unterschieden wird. Dieses letztere Fett liefert das officinelle Schweineschmalz. Das Schmer besteht aus häutigen Zellen, welche das reine Fett einschliessen und behufs der Ausschmelzung des Fettes zerrissen werden müssen. Daher schneidet man das Fett vor dem Schmelzen in kleine Würfel. Durch Abwaschen mit Wasser wird es dann von etwa anhängendem Blute und Schleim sorgfältig befreit und in zinnernen oder verzinnten, besser in porcellanenen Gefässen im Dampfbade (also bei 100° C.) geschmolzen. Wenn ein Dampfbad nicht zu Gebote steht, so kann man auch die Schmelzung mit Vorsicht über einem sehr gelinden Kohlenfeuer und unter Umrühren bewerkstelligen. Das Fett ist ein schlechter Wärmeleiter und nimmt in Berührung mit der Metallfläche des Gefässes sehr leicht einen hohen Hitzgrad und damit einen eigenthümlichen Fett- oder Bratengeruch an; um eine starke

Erhitzung zu vermeiden, setzen einige Pharmaceuten eine grosse Quantität Wasser zu. Das Wasser scheint jedoch der Haltbarkeit des Schmalzes nicht dienlich zu sein. Es ist besser, den Wasserzusatz zu unterlassen, will man das Schmalz auf längere Zeit aufbewahren. Weil die Fette, also auch das Schmalz, sehr leicht in Berührung mit Kupfer von diesem Metall auflösen, so vermeidet man das Schmelzen in unverzinnten kupfernen Gefässen. Nachdem das Fett geschmolzen, wird es durch einen feinlöcherigen Durchschlag von Weissblech oder ein leinenes (nicht dicht gewebtes) Tuch gegossen und der Rückstand, die Grieben, nochmals in höherer Temperatur ausgeschmolzen, um dann das durch Pressen abgesonderte Fett zu schlechteren Salben, wie *Ungt. contr. Pedicul. etc.* zu benutzen.

Das Schmer, welches zur Bereitung des officinellen Schmalzes verwendet werden soll, muss frisch sein. Man bestellt dasselbe bei den Fleischern mit der Bedingung, dass es nicht gesalzen werde, denn um es vor dem Verderben zu schützen, wird es gewöhnlich von diesen sogleich mit Salz durchstreut. Das Salz ist sehr schwierig daraus auszuwaschen, so dass ein gesalzenes Schmer nicht zur Bereitung des officinellen Schmalzes verwendet werden kann. Das Salz entdeckt man sehr leicht, wenn man die Fettschichten des Schmers auseinanderlegt und durch Tasten die härteren Salzkörner von den weichen Fetthäuten zu unterscheiden sucht, oder indem man die zwischen dem Schmer sitzende Feuchtigkeit kostet.

Die Jahreszeit ist von wesentlichem Einflusse auf die Consistenz des Schmers. Dieses giebt im Winter und Frühjahr das consistenteste Fett aus, wesshalb man sich auch in dieser Zeit mit dem nöthigen Vorrath für das Jahr versieht. Auch die Fütterung und der Gesundheitszustand des Schweines ist nicht ohne Einfluss auf die Consistenz des Fettes, so dass man auch in der kalten Jahreszeit mitunter ein weiches schmieriges Fett findet. Dieses Fett wird weit schneller ranzig. Das Schmalz von finnigen Schweinen ist gleichfalls weniger haltbar und dasjenige ausschliesslich mit Eicheln gemästeter Schweine ist immer etwas gelblich. Das Schmer junger Schweine giebt die grösste Ausbeute und das beste Schmalz in Rücksicht auf Consistenz und gutes Aussehen.

Eigenschaften des offic. Schmalzes.

Es ist eine weisse geruchlose fette Substanz von süsslich fettem Geschmack und bei mittlerer Temperatur von Musconsistenz, zwischen den Fingern gerieben zerfliessend. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 30°. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wasserfreiem Weingeist und vielen ätherischen Oelen, auch in heissem Benzin und erwärmtem Petroläther ist es fast gänzlich löslich. Das spec. Gew. 0,930 bis 0,940. Mit der Luft in Berührung und besonders unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichts wird es unter Sauerstoffaufnahme ranzig, indem es einen scharfen widerlichen Geruch und kratzenden Geschmack annimmt. Weder das in zu hoher Temperatur ausgeschmolzene, noch das ranzige Fett eignen sich zum Arzneigebrauch. Vermischt mit alkalischen Basen wird die Rancidität beschleunigt, daher ist die Methode, dem Schmalze zu seiner Conservation etwas dünne Kalicarbonatlösung zuzumischen, sehr verwerflich. Die Rancidität durch Schütteln des geschmolzenen Schmalzes mit Wasser zu beseitigen, ist eine vergebliche Mühe.

Das Schweineschmalz besteht hauptsächlich aus dem festeren Margarin (circa 60 Proc.), das als ein Gemisch von Stearin mit Palmitin angesehen wird, und dem flüssigen Oleïn, und enthält keinen Stickstoff.

Aufbew. des Schmalzes.

Obgleich es eine sehr alte Erfahrung ist, dass das Schmalz unter Einfluss der Luft und auch des Lichtes ranzig wird, so ist es nichts Ungewöhnliches,

dasselbe gegen den Lufteinfluss in den Vorrathsräumen des Apothekers am wenigsten geschützt zu finden. Die Aufbewahrung in steinzeugnem oder thönernem Geschirr ist der Haltbarkeit des Fettes am schädlichsten, weil diese Gefässe in ihre poröse Masse trotz der besten Glasur Fett einsaugen, welches ein stehendes Material bleibt, die Rancidität auf jede eingefüllte frische Fettquantität zu übertragen. Solche Gefässe können noch so gut gereinigt und ausgekocht werden, sie schwitzen erhitzt immer Fett aus. Dergleichen von Fett durchdrungene Standgefässe werden an feuchten Standorten auch schimmlig. Die geeignetsten Gefässe sind porcellanene. Um sich im Winter für das ganze Jahr oder für mehrere Jahre ein vorzügliches geruchloses Fett aufzubewahren, nimmt man reine, völlig trockne Flaschen (Brunnenflaschen) und füllt sie mit dem frischen im Wasserbade ohne Wasserzusatz ausgeschmolzenen, fast erkalteten, aber noch flüssigen Fette bis an den Hals, verstopft sie bestens mit einem trocknen Korke und tectirt mit dichtem Papier. Nach vielen Jahren wird man das Fett in diesen Flaschen noch von vorzüglicher Beschaffenheit finden. Zum Gebrauch stellt man die Flaschen in warmes Wasser oder auf den Dampfapparat, bis der Inhalt geschmolzen ist. Den Keller oder einen anderen dunklen und kühlen Ort wählt man zum Aufbewahrungsort. Die Reinigung der Flaschen behufs einer neuen Füllung geschieht leicht durch Ausspülen der erwärmten Flaschen mit einer dünnen extemporirten Natronlauge.

Prüfung.

Die Prüfung des Schmalzes, welches man durch den Handel bezieht, auf Reinheit und Verfälschungen ist eine Nothwendigkeit geworden. Man schmilzt circa 15,0 Gm. des Fettes in einem Probirgläschen und lässt an einem warmen Orte eine halbe Stunde stehen. Eine zu grosse Menge Wasser scheidet sich ab. Dieselbe Probe wird mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und Wasser versetzt, geschüttelt und absetzen gelassen, das Fett abgegossen und einige Tropfen der wässrigen Flüssigkeit auf einem Platinblech erhitzt. Ein Rückstand würde fixe Beimischungen, wie Kochsalz, Kali, Natron, Kreide etc. verrathen. Man vermehrt das Gewicht des Schmalzes durch Untermischung von dünner Sodalösung oder dünner Natronlauge, welche auch dem Schmalz ein sehr weisses Ansehen giebt. Behufs quantitativer Bestimmung dieser Verfälschung giebt man 200,0 Gm. des Fettes in ein porcellanenes Kasserol und stellt dieses ein Paar Stunden in eine Wärme von 80—90°, dann lässt man erkalten, bohrt in die Fettdecke ein Loch und lässt das Wasser, welches sich am Boden der Flüssigkeit befindet, in ein tarirtes Gefäss ablaufen. Giebt dieses Wasser mit Chlorcalciumlösung eine Trübung oder Fällung, so ist als Bindemittel des Fettes mit Wasser wahrscheinlich Natroncarbonat oder Aetznatron angewendet worden. Giebt das Wasser mit Quecksilberchlorid eine gefärbte (gelbliche oder bräunliche) Trübung, so ist Natroncarbonat mit einiger Sicherheit anzunehmen. Enthält das Schmalz Kochsalz, so wird jene abgesetzte wässrige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung eine starke weisse Trübung geben. Eine nur unbedeutende Trübung kann man unberücksichtigt lassen. Eine Probe Fett löst man unter Erwärmen in gleichviel Benzin und setzt der Lösung ein dreifaches Volum Aether zu. Beimischungen wie Stärke, Mehl, weisser Thon, geschlämmter Talkstein, Alaun und ähnliche Substanzen werden sich aus dieser Lösung absetzen und können durch Filtration und Abspülen mit Aether behufs der specielleren Prüfung abgesondert werden. Da das Schmalz häufig etwas Feuchtigkeit enthält, so fällt die Lösung oft trübe aus, dennoch lassen sich die etwa am Grunde der Flüssigkeit angesammelten fremden Substanzen leicht erkennen. Wird diese Lösung durchschüttelt und ein Theil derselben mit Schwefelwasserstoffwasser gemischt, so tritt

eine Färbung ein oder es scheidet sich auch eine dunkelfarbige Substanz ab, wenn das Schmalz Kupfer (von den Schmelzgefässen) oder Blei (von bleihaltigen Glasuren herrührend) enthält. Ranziges Schmalz wird durch Geruch und Geschmack erkannt.

Andere thierische Fette, wie Hundefett, Dachsfett, Kammfett, Storchfett, Bärenfett etc. werden vom gemeinen Mann noch in den Apotheken gefordert und gewöhnlich dafür *Adeps suillus* gegeben, entweder weil man diese Fette nicht beschaffen kann, oder weil man der Ansicht ist, dass diese Fette in ihrer Wirkung dem Schweinefett gleich sind. Diese Ansicht dürfte sich nicht immer als eine richtige erweisen, und erinnere ich nur an die mehr reizende Wirkung des Hundefettes auf Wunden und an das Hasenfett als Maturans für Geschwüre. Hundefett und Dachsfett zum innerlichen Gebrauch bei Brustleiden sind vom gemeinen Mann noch nicht aufgegeben, wenngleich die rationelle Medicin sie durch Leberthran ersetzt hat.

Aerugo.

Grünspan. Basischer Grünspan. Spangrün. Aerūgo. Virĭde Aeris. Cuprum subacetĭcum. *Vert de gris. Verdigris.*

Brodförmige Massen oder derbe Kugeln, schwer zerreiblich, von grüner oder bläulich grüner Farbe. Wasser löst den Grünspan nur zum Theil. Durch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure und auch durch Aetzammonflüssigkeit wird der Grünspan unter Hinterlassung einer höchst geringen Menge Unreinigkeiten gelöst.

Er werde vorsichtig aufbewahrt.

Der Grünspan ist ein basisches Kupferacetat, basisch essigsaures Kupferoxyd, welches gebundenes Wasser enthält, doch sind darin Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in verschiedenen quantitativen Verhältnissen mit einander verbunden. Im Handel unterscheidet man eine französische oder blaue (grünlichblaue) und eine grüne (bläulichgrüne) Sorte Grünspan. In der blauen Sorte ist hauptsächlich halb-essigsaures Kupferoxyd, in der grünen aber $\frac{1}{3}$ essigsaures Kupferoxyd vorwaltend.

Kupferhalbacetat (blauer Grünspan)

$$Cu\,O, C^4 H^3 O^3 + Cu\,O, HO + 5\,HO$$

$$2\left(Cu''\begin{cases} O\,C_2\,H_3\,O \\ OH \end{cases}\right) + 5\,H_2\,O$$

Kupfer-$\frac{1}{3}$-Acetat (grüner Grünspan)

$$Cu\,O, C^4 H^3 O^3 + 2\,[Cu\,O, HO]$$

$$2\left(Cu''\begin{cases} O\,C_2\,H_3\,O \\ OH \end{cases}\right) + Cu''\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Der grünen Sorte giebt man in pharmaceutischer Beziehung den Vorzug, weil sie am wenigsten mechanische Verunreinigungen enthält. Beim Behandeln des Grünspans mit Wasser bilden sich stets unlösliche basischere und lösliche minderbasische Salzverbindungen. Unter destillirtem Grünspan versteht man das neutrale krystallisirte Kupferacetat.

Der Grünspan wird fabrikmässig besonders im südlichen Frankreich dargestellt. *Montpellier* bringt den blauen, *Grenoble* den grünen in den Handel. Ersterer ist aus dem Kupfer durch gährende Weintrestern, letzterer durch Essigdämpfe erzeugt.

Weintrester, welche Zucker und Weingeist, also die zur Essigbildung nöthigen Stoffe enthalten, lässt man in die saure Gährung übergehen und legt sie mit erwärmten Kupferplatten, die vorher mit Grünspanlösung bestrichen sind und sich an der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt haben, schichtweise übereinander. Nach einigen Wochen werden die Platten, die dann mit einer ziemlich dicken Schicht basisch essigsauren Kupferoxyds bedeckt sind, aus den nun weiss gewordenen Trestern herausgenommen, an der Luft getrocknet, mit Wasser besprengt, wieder getrocknet, bis durch die Oxydation an der Luft die Kupfersalzschicht dick genug ist. Noch feucht wird diese abgekratzt, in Säcke von weissgarem Leder gepresst, getrocknet und versandt, oder man formt aus der Masse 3—10 Pfd. schwere Kuchen, die man an der Luft trocknet.

Die Darstellung der grünen Sorte geschieht durch öfteres Besprengen der Kupferbleche mit Essig, oder durch Aufstellen der Kupferbleche in Räumen, die mit Essigsäuredämpfen gespeist werden, bis sich dicke Grünspanschichten gebildet haben.

Die Grünspanbildung lässt man im Schatten vor sich gehen, weil sie das Sonnenlicht durch seine desoxydirende Wirkung sehr verlangsamen würde.

Der Name Spangrün oder Grünspan schreibt sich von der früheren Verwendung der Kupferspäne statt der Kupferplatten her.

In neuerer Zeit behandelt man auch Kupferoxyd, das man durch Röstung aus dem Schwefel- und Arsenikkupfer gewinnt, oder kupferoxydhaltige Erze mit Holzessig, concentrirt die decanthirten Lösungen durch Abdampfen, wobei sich das Eisenoxyd abscheidet, fällt das Silberoxyd durch Chlor und bringt die Lösungen dann zur Krystallisation.

Eigenschaften. Der Grünspan bildet grünblaue oder bläulichgrüne, brodförmige oder unförmliche, dichte, schwer zu zerbrechende Stücke von erdigblättrigem Bruche, mehr oder weniger mit kleinen Krystallblättchen durchsetzt. Er ist in verdünnter Schwefelsäure, in heisser verdünnter Essigsäure fast vollständig löslich und besteht aus basischem Kupferacetat und Wasser, und sehr geringen Mengen kohlensaurem Kupferoxyd und Kupfer.

Aufbewahrung. Man hält den Grünspan in Stücken und fein gepulvert vorräthig und bewahrt ihn neben anderen heftig wirkenden metallischen Substanzen vor Sonnenlicht geschützt auf.

Anwendung. Der Grünspan ist meist nur noch Handverkaufsartikel, darf aber nur mit Vorsicht zu technischen Zwecken (zum Färben) oder zum äusserlichen Gebrauch (in der Veterinairpraxis als Beizmittel bei Klauenseuche, gegen wildes Fleisch) abgegeben werden. Der gemeine Mann braucht den Grünspan auch in Einreibungen gegen Krätze, in welchem Falle das Mittel der Gesundheit schädlich ist. Der Grünspan ist ein Bestandtheil einiger Pflaster (Hühneraugenpflaster), Salben und des Ceratum viride. Mit einer concentrirten Grünspanlösung bestrichenes Papier wird zum Offenhalten von Fontanellen gebraucht. In Augenwässern, Gurgelwässern, Einspritzungen wird *Aerugo* durch *Cuprum aceticum cryst.* ersetzt.

Prüfung des Grünspans. Eine besondere Prüfung des Grünspans schreibt die Pharmakopöe nicht vor, diese begnügt sich mit der Auflöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure oder Aetzammonflüssigkeit, wo nur eine sehr geringe Menge Unreinigkeiten (Treberreste, Fasern, Kupfermetall, Thon, Staub) als ungelöster Rückstand bleiben sollen. Behufs einer specielleren Untersuchung macht man unter Kochung

eine Auflösung des Grünspans (1 Gm.) in verdünnter (25 proc.) Essigsäure (15—18 Gm.) und filtrirt. Das Unlösliche darf höchstens 4 Proc. des Grünspans betragen. Eine grössere Menge des Unlöslichen würde auf absichtliche Verfälschung, wie z. B. mit Gyps, grünem Ocher, Schwerspath, Talkstein, Thonerde schliessen lassen. Ein Theil der filtrirten essigsauren Lösung wird mit oxalsaurer Ammonlösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der in einem Ueberschuss von Aetzammon nicht löslich ist, wenn Kalkerde gegenwärtig war. Das basische Kupferacetat bildet mit Kalkacetat eine Doppelverbindung ($CaO, C^4H^3O^3 + CuO, C^4H^3O^3 + CuO, HO + 3HO$), die man schon öfter im Grünspan in grösserer Menge angetroffen hat. Eine nur unbedeutende Reaction auf Kalkerde wird häufig eintreten und macht den Grünspan nicht verwerflich. Einen anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man mit Ammonphosphatlösung und Aetzammon im grossen Ueberschuss. Eine Fällung zeigt sicher Talkerde an, wenn die Reaction auf Kalkerde erfolglos blieb. Einen anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man mit Chlorbaryumlösung. Eine weisse Fällung zeigt die Gegenwart von Kupfersulfat an. Kohlensaures Kupferoxyd verräth sich beim Auflösen des Grünspans in verdünnter Schwefelsäure durch Aufbrausen.

Aether.

Aether. Schwefeläther. Aether sulfuricus. Naphtha Vitrioli. *Éther sulfurique. Ether.*

Der Aether soll klar, farblos, frei von Säuren und gänzlich flüchtig sein, so dass ein mit dem Aether getränktes Leinentuch nach dem Abdunsten nicht mehr riecht.

Das specifische Gewicht überschreite nicht die Zahl 0,728.

Man bewahre ihn an einem kalten Orte in nicht sehr grossen, aber sehr gut verschlossenen Gefässen auf.

Geschichtliches.

Der Aether scheint bereits RAIMUND LULLIUS (im 13. Jahrhundert) bekannt gewesen zu sein. Erst in der Mitte des 16. Jahrhunderts gab ein Arzt VALERIUS CORDUS in seinem Dispensatorium die Vorschrift, nach welcher ein Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure durch Destillation das *Oleum Vitrioli dulce* lieferte. Im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts verbesserten STAHL und HOFFMANN das Verfahren der Aetherdarstellung, und später 1730 stellte FROBENIUS genauere Untersuchungen darüber an. Endlich im Anfange des jetzigen Jahrhunderts fand der Franzose BOULLAY, dass man durch Zufliessenlassen von Weingeist zu der kochenden Mischung von Weingeist und Schwefelsäure den Aetherbildungsprocess bis zu einer gewissen Grenze hin continuirlich machen könne. GEIGER machte 1811 dieses Verfahren in Deutschland bekannter.

Darstellung des Aethers im pharm. Laboratorium.

Selten und nur in sehr wenigen pharmaceutischen Laboratorien stellt man Aether her, weil man irrthümlicher Weise diese Arbeit für gefährlicher hält, als sie in der That ist. Eher erfordert die Rectification des Aethers eine grosse Vorsicht und gerade diese wird häufiger unternommen. Es erklärt sich dies

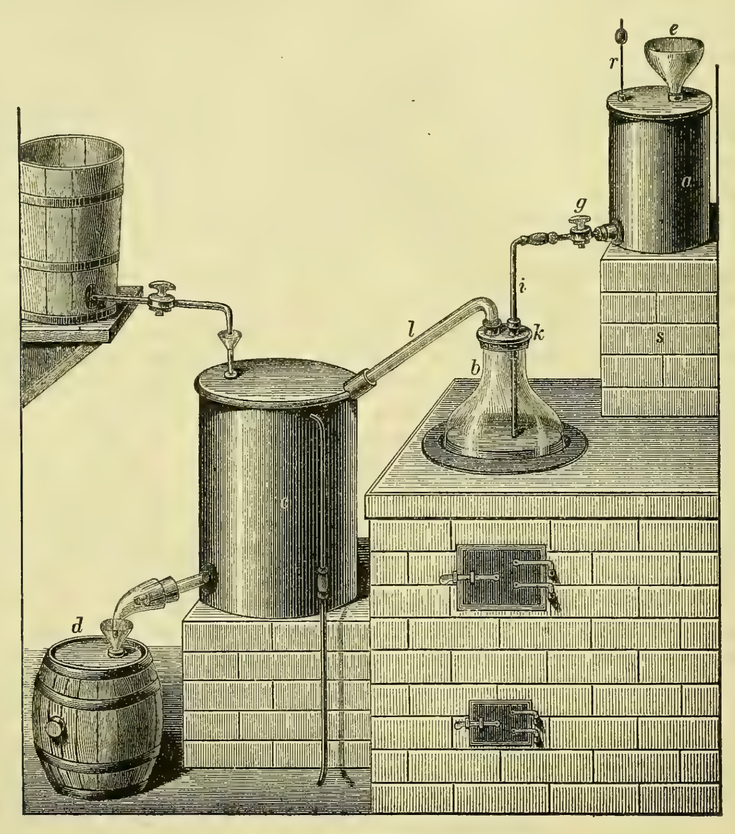
aus der Unkenntniss und Unerfahrenheit der jüngeren Pharmaceuten in der Aetherdarstellung. Da mancher Apotheker sich der immerhin interessanten Arbeit der Aetherdarstellung unterziehen wird, so gebe ich im Folgenden eine den Verhältnissen in einem pharmaceutischen Laboratorium sich anpassende Anleitung und werde ich einen Aetherapparat beschreiben und bildlich darstellen, welchen ich selbst viele Jahre hindurch benutzte.

Die Aetherbildung oder Aetherdarstellung beruht darauf, dass in einem Gemisch von 9 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist bei der Temperatur seines Kochpunktes, welcher ungefähr zwischen 130—140° liegt, die Schwefelsäure den Weingeist in Aether und Wasser spaltet, dass dann, geschieht dieser Process in einem Destillationsgefäss, Aether und Wasser abdestilliren und die rückständige concentrirte Schwefelsäure (deren Kochpunkt über 300° liegt) immer noch die Fähigkeit behält, bei der erwähnten Temperatur aufs Neue zugeführten Weingeist in gleicher Weise zu spalten. Das Verhältniss von 9 Schwefelsäure und 5 Weingeist hat sich in der Praxis als das für die Aetherbildung vortheilhafteste herausgestellt. Ist die Säure mit einer grösseren Menge Weingeist gemischt, so fällt der Siedepunkt der Mischung, und je mehr dies geschieht, um so geringer ist die Aetherbildung, so dass mehr oder weniger unzersetzter Weingeist abdestillirt. Ist dagegen die Schwefelsäure mit weniger Weingeist gemischt, so steigt der Kochpunkt und die Schwefelsäure wirkt dann destruktiv auf den gebildeten Aether, indem sie eines Theiles ihres Sauerstoffs ledig wird. Es treten dann schweflige Säure, Weinöl, ölbildendes Gas etc. auf und kohlige Substanzen scheiden sich ab. Ist das Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure in einem solchen Verhältnisse, dass sein Kochpunkt zwischen 130—140° C. liegt und lässt man eine der aus diesem kochenden Gemisch abdestillirenden Menge Aether und Wasser entsprechende Menge Weingeist anhaltend zufliessen, so dass der Kochpunkt stets auf jener Höhe verbleibt, so findet auch eine Zeit lang ununterbrochen das Zerfallen des Weingeistes in Aether und Wasser statt. In der Praxis hat man gefunden, dass die Schwefelsäure auf diese Weise ihre fünffache Gewichtsmenge Weingeist in Aether überführt, und dann erst in dieser Eigenschaft lässig wird.

Wie schon oben erwähnt ist, liegt gar kein Grund vor, die Aetherdarstellung für eine gefährliche Operation zu halten. Sie ist auch in der That nicht gefährlicher, wie jede Weingeistrectification. Dagegen erfordert die Rectification des Aethers äusserste Vorsicht und Umsicht. Bei der Darstellung des Aethers, welcher sich so sehr leicht und gleichsam explodirend entzündet, gelten folgende Regeln. 1) Vermeidung zerbrechlicher Gefässe; 2) Umgiessen des Aethers bei Tageslicht, entfernt vom brennenden Lichte oder jeder Feuerung; 3) Einlegen des Aethers behufs der Rectification in Destillationsgefässe, die kalt sind und unter und neben denen sich weder ein Licht, eine Feuerung, selbst noch ein warmer Aschenheerd befindet; 4) die Heizung des Rectificationsgefässes durch einen Kunstverständigen und nicht durch gewöhnliche Arbeiter. Mit diesen Regeln kann man dreist an die Aetherdarstellung gehen, ohne ein Unglück zu befürchten.

Die Mischung der concentrirten Schwefelsäure mit dem Weingeiste geschieht in einem bleiernen oder irdenen Topfe. Zuerst giebt man den Weingeist hinein und dann lässt man die Schwefelsäure in einem möglichst dünnen Strahle an der Wandung des Gefässes in den Weingeist hinabrinnen, den man dabei durch ein gläsernes Rohrstück oder einen Glasstab in eine wirbelnde Bewegung versetzt. Die daraus erfolgende Erhitzung ist nicht so stark, wie bei der Mischung der Säure mit Wasser. Nach geschehener Mischung deckt man den Topf zu und lässt erkalten. Es ist nothwendig, dass die conc. Schwefelsäure

kein geringeres Eigengewicht als 1,835 habe, sowie dass der Weingeist nicht schwerer als 0,835 sei. Je wasserhaltiger diese Substanzen sind, um so mehr wird der Aetherbildungsprocess gekürzt. Der Weingeist darf übrigens nicht nothwendig ein völlig fuselfreier, doch aber auch nicht gefärbt sein. Besonders vermeide man einen Runkelrübenspiritus, der einen weniger angenehm schmeckenden Aether liefert.



Apparat zur Darstellung des Aethers.

Der Apparat, den wir zur Aetherdarstellung gebrauchen, ist in vorstehender Abbildung wiedergegeben. Er besteht aus dem blechernen oder eisernen Weingeistreservoir *a*, dem gläsernen Destillirkolben *b*, dem Kühlgefäss *c* und der hölzernen Vorlage *d*. Durch das Glasrohr *i* und den messingenen Hahn *g* steht das Weingeistreservoir mit dem Destillirkolben und dieser durch das bleierne oder kupferne Rohr *l* mit dem bleiernen oder zinnernen Kühlrohr in Verbindung. Auf einer passenden Seite des Ofens wird aus Backsteinen ein Gerüst *s* aufgebaut und das Weingeistreservoir daraufgestellt. Dieses letztere ist ein gusseiserner Topf oder eine Blechbüchse mit Deckel, in der Nähe des Bodens mit einer Durchbohrung, um mit Hülfe eines durchbohrten Korkes den Hahn *g* fest und dicht einzusetzen. In den Deckel dieses Gefässes ist ein Trichter eingesetzt, um bequem den Weingeist einzugiessen, und ein Glasröhrchen, in welchem sich der Drath eines Schwimmers locker auf und nieder bewegen kann. Der Schwim-

mer ist ein Stück Messingdrath, der an seinen Enden mit Korken beschwert ist und den Stand der Flüssigkeit in einem undurchsichtigen Gefässe anzeigt. Der Schlüssel des Hahnes *g* ist so eingerichtet, dass er ohne Absicht nicht aus seiner Hülse herausgezogen werden kann, er hat also an seinem unteren Ende einen Widerhalt. Der Hahn ist durch Kautschuk mit der winklig gebogenen Glasröhre *i* verbunden. Diese Röhre darf nur 1—1½ Linien oder 2—3 Millimeter im Lichten weit und an ihrem unteren Ende, mit welchem sie ungefähr einen Finger breit in die Flüssigkeit des Kolbens eintaucht, zu einer Weite von ½—¾ Linie oder 1—1,75 Millimeter im Lichten verengt sein. Ist diese Röhre weiter, so fliesst der Weingeist in einem zu starken Strahle aus und wird alsbald unter Geräusch und Aufstossen des kochenden Kolbeninhaltes in Dampf verwandelt. Ihre Weite muss mit der Stärke des Strahles des abdestillirenden Aethers correspondiren. Stückige Unreinigkeiten, die im Weingeist herumschwimmen, können das Glasrohr verstopfen, wesshalb man nöthigen Falles den Weingeist durch ein Haarsieb colirt. Jene Glasröhre *i* ist mittelst eines durchbohrten Korkes in die engere Tubulatur des Kolbendeckels dicht eingesetzt. Nach Angabe Anderer soll diese Röhre nicht in die Destillationsmischung eintauchen. Diese Anordnung ist gegen die Praxis, denn in diesem Falle destillirt verhältnissmässig viel Weingeist über. Der kurzhalsige Kolben ist mit 4—5 Kilog. einer Mischung aus 9 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist bis zur Hälfte oder bis zu ⅗ seines Bauchraumes angefüllt. Er steht in einem Sandbade auf einer 6—8 Millimeter dicken Sandschicht und ist bis zum Niveau seines Flüssigkeitsinhaltes mit Sand umschüttet. Sein kupferner Deckel *k* hat zwei Tubulaturen, eine engere (15 Mm. weite) für den Kork der Glasröhre *i* und eine circa 3 Centim. weite, letztere zum Einsetzen des Dampfleitungsrohres *l*. Dieses ist ein bleiernes oder kupfernes und wenigstens 25 Millimeter im Lichten weit. Ist die Weite geringer, so wird die Spannung der Dämpfe im Kolben vermehrt und die Dämpfe dringen stossweise in dieses Rohr, wobei trotz der besten Abkühlung unverdichtete Aetherdämpfe bis zur Vorlage getrieben werden. Anderer Seits geht aus demselben Grunde die Destillation langsamer, indem ein Theil der Wasser- und Weingeistdämpfe sich schon im Kolbenhals verdichten und in die kochende Flüssigkeit zurückfliessen. Der Deckel *k* fasst mit seinem angesetzten Rande über die Kolbenmündung, aber nicht zu knapp, damit man ihn mit etwas Kleister aus Lein- und Roggenmehl aufkitten kann. Durch einen Streifen Blase und einen Fadenverband wird die Fuge noch besonders geschlossen. Das in den weiteren Tubus genau passende Dampfleitungsrohr *l* wird gleichfalls mit Mehlkitt und feuchter Blase an der Fuge dicht gemacht.



Der Schwimmer.

Das Kühlgefäss *c* ist dasjenige, was man auch bei Destillation der Wässer aus einer kupfernen Blase benutzt, oder ein Gefäss mit einem bleiernen Schlangenrohr.

Die Vorlage ist eine kleine durch Einlegen in Wasser dicht gemachte feste Tonne und ungefähr von dem Rauminhalte, dass 20 Liter Weingeist darin Platz haben. Der Spund ist möglichst dicht und fest eingesetzt und verkittet und in dem Zapfloche steckt ein gläserner Trichter, in welchen die Abflusstille des Kühlrohrs tief hinabreicht.

Die Zusammensetzung des Apparats richtet sich ganz nach den Geräthschaften, die man zur Hand hat. So kann man auch statt des Kolbens eine Tubulatretorte anwenden, doch destillirt in ihr eine zu grosse Menge Weingeist über. Der Deckel des Kolbens lässt sich durch einen guten Korkstopfen ersetzen,

doch ist der metallene Deckel bequemer, der überdies auch bei vielen anderen Destillationsoperationen brauchbar wird. Die Vorlage kann von Glas sein, doch ist ein gutes hölzernes Gefäss sicherer. Dieses Gefäss muss stets an einer der Feuerung abgewendeten Stelle seinen Platz haben. Der einfache LIEBIG'sche Kühler ist nur bei Darstellung kleinerer Mengen Aether brauchbar.

Es ist einleuchtend, dass bei einer Feuerungseinrichtung, wo die Heizung von aussen (ausserhalb des Laboratoriums) stattfinden kann, besonders jede Gefahr ausgeschlossen ist; ebenso, wo das Destillat mittelst eines Rohres durch eine Wand in einen anliegenden abgeschlossenen Raum geleitet werden kann.

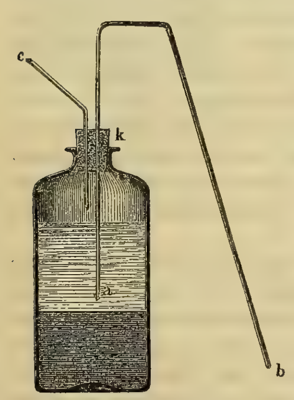
Nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt ist, was an einem Nachmittage oder Abend geschehen kann, beginnt man am folgenden Tage in der Frühe die Destillation. Die Heizung des Sandbades geschieht unter allmähliger Verstärkung des Feuers, bis der Kolbeninhalt in ein ruhiges Sieden geräth. Dieser dehnt sich in Folge der Erwärmung aus und man streut nun noch soviel warmen Sand in das Sandbad nach und ebnet denselben, so dass sich die obere Fläche der Sandschicht genau mit dem Niveau des kochend heissen Kolbeninhaltes in gleicher Höhe befindet. Durch diese Vorsorge bleibt man zu jeder Zeit von dem anfänglichen Flüssigkeitsniveau unterrichtet. Die Destillation und die Aetherbildung beginnt schon bei 110° C., nimmt allmählig zu und ist im besten Gange, wenn die Temperatur 130° um etwas übersteigt. Zwischen 130—140° C. kocht der Kolbeninhalt, nach dem oben angegebenen Verhältnisse gemischt, ruhig auf. Diesen Standpunkt der Kochung während der ganzen Operation nun zu erhalten, ist die vornehmste Aufgabe des Arbeiters. Durch öfteres Nachlegen kleiner Mengen Feuerungsmaterial (Braunkohlen) wird sie ihm gelingen. Sobald 100 CC. überdestillirt sind, öffnet er den Hahn *g* etwas und beginnt mit der Regelung des Zuflusses des Weingeistes, wobei er sein Auge stets auf die Höhe der Sandschicht und Flüssigkeit gerichtet hält. Diese Regelung bezweckt soviel als möglich das Niveau der Flüssigkeit mit der Sandschicht in gleicher Höhe zu halten, damit die Menge des zufliessenden Weingeistes der des Destillats immer gleich bleibt. Lässt man zuviel Weingeist zufliessen, so sinkt der Kochpunkt bedeutend und viel Weingeist destillirt über. Destillirt aus dem Kolben mehr ab, als Weingeist zufliesst, so bilden sich nicht erwünschte Zersetzungsprodukte aus dem Weingeist und Aether, und eine Abscheidung einer kohligen Substanz findet statt, die oft in dicker Lage die heisse Flüssigkeit bedeckt. Wie man hieraus sieht, ist die Aufmerksamkeit des Arbeiters stets beansprucht, und kann er nur auf circa 10 Minuten lange Pausen den Arbeitsraum verlassen.

Das Abscheiden kohliger Substanz in der schwefelsauren Mischung wird merkwürdiger Weise bei Gegenwart von Platinblechstücken ungemein zurückgehalten. Versuchsweise habe ich eine Mischung aus 36 Th. Schwefelsäure und 20 Th. Weingeist über Platinblech (äusserst dünnes) destillirt. Nachdem ich 15 Th. Destillat erhalten hatte, trat eine dunklere Färbung des Retorteninhaltes ein und nur geringe Spuren schwefliger Säure machten sich bemerkbar. Eine ähnliche Mischung aus denselben Materialien ohne Platinblech lieferte dagegen schon nach einem Destillate von $10^1/_2$ Th. schweflige Säure und wurde stark dunkel gefärbt. Jeden Falles ist ein Zusatz von Platinmetall in das gläserne Destillationsgefäss ohne Nachtheil, auch hilft er, dass die Kochung in einem gleichmässigen ruhigeren Fortgange erhalten bleibt. Das Platinblech erleidet dabei keine Veränderung. Um eine gleichmässige Heizung zu erzielen, scheint mir die Braunkohlen- oder eine Torffeuerung am geeignetsten.

Man hat durch die Erfahrung gefunden, dass nach dem Verbrauch der 5fachen Gewichtsmenge Weingeist von der Gewichtsmenge der Schwefelsäure

diese Säure zu wässerig ist und die Fähigkeit, den Weingeist in genügendem Maasse in Wasser und Aether zu zerlegen, verloren hat. Hatte übrigens der Weingeist ein spec. Gew. von 0,835 (bei 17,5° C.) und lässt man gegen das Ende der Operation das Niveau der Flüssigkeit im Kolben etwas tiefer sinken, so kann man selbst bis zur 6fachen Weingeistmenge vorgehen. Um das Ende der Aetherbildung zu erforschen, schüttelt man etwas von dem Ueberdestillirenden mit gleichviel Wasser. Giebt es bereits $^{2}/_{3}$ seines Volums an das Wasser ab, so unterbricht man die Destillation, indem man noch ohne Zufluss von Weingeist so lange destillirt, als das Uebergehende von schwefliger Säure ziemlich frei ist, also Lackmuspapier nicht sofort verändert wird.

Die Vorlage, hier eine hölzerne Tonne, hält das ganze Destillat und dann noch hinreichend leeren Raum. Das Destillat ist der rohe Aether, das neben Aether, Wasser und Weingeist grössere oder kleinere Mengen schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und schweflige Säure enthält. Zur Beseitigung dieser letzteren Verunreinigungen setzt man ihm Kalkmilch aus 120—150 Gm. Aetzkalk und circa 0,7 Liter Wasser hinzu, entfernt den Trichter, verstopft das Zapfloch dicht mit einem Kork und schüttelt (nachdem übrigens das Feuer unter dem Sandbade völlig gelöscht ist) den Inhalt der Tonne tüchtig durcheinander. Dies wird noch nach längeren Pausen 3—4 mal wiederholt, die Tonne dann aufrecht gestellt und in das Zapfloch ein messingener Hahn eingeschraubt. Nachdem die Tonne einige Stunden der Ruhe überlassen ist, legt man sie auf einem Tische sanft auf ihren Bauch, zapft die über der kalkmilchhaltigen Wasserschicht gesammelte Aetherschicht in grosse Glasflaschen und lässt in diesen die gehörige Sonderung der Aetherschicht von der Wasserschicht vor sich gehen. Ist dies geschehen, so giesst man den klaren Aether in den Fülltubus einer kupfernen, in ihrer Wandung aber dichten Blase, selbstverständlich durch einen Trichter und bei Abwesenheit jeder Flamme in dem Arbeitsraum. Man hüte sich beim Decanthiren, dass auch nicht die geringste Menge von der kalkmilchhaltigen Flüssigkeit in die Blase hineinkomme, denn sie verursacht ein polterndes Kochen, auch erhält der destillirende Aether dadurch einen bitteren Geschmack. Man giesst, weil die Scheidung des Aethers von dieser Flüssigkeit durch Decanthation nicht vollständig möglich ist, die Reste in den Flaschen in eine Flasche zusammen und bedient sich dann eines Hebers zur Scheidung. Man setzt nämlich auf diese Flasche einen Korkpfropfen mit zwei gläsernen Röhren und schiebt das Rohrende *a* der den Heber vertretenden Röhre *ab* soweit in die klare Aetherschicht, dass es um 5—6 Millim. von der kalkhaltigen Wasserschicht absteht. Bläst man nun in die Röhre *b*, so wird durch den Druck der eingeblasenen Luft die Flüssigkeit in das Rohr *ab* gedrängt und letztere fliesst dann ohne weiteres Zuthun aus dem Rohrende *b* in eine untergestellte Flasche ab. Hat man eine langhalsige Flasche vor sich, so nimmt man den Pfropfen heraus, giesst behutsam so viel Wasser nach, dass sich der Aetherschichtrest in dem engen Halse zu einer höheren Schicht sammelt, die man wie vorhin abhebt. Da die wässerige Flüssigkeit Weingeist und Aether gelöst enthält und sie noch besonders einer Destillation unterworfen wird, so lässt man die geringfügige darauf schwimmende Aetherschicht unberücksichtigt, da man auf das Sorgfältigste jede Spur der wässrigen kalkhaltigen Schicht in dem zur Rectification bestimmten Aether zu vermeiden



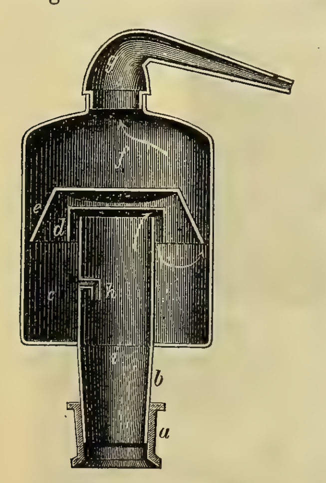
Flasche mit Heber.

hat. Die Blase, von welcher man sich überzeugt hat, dass sie dicht und nirgends schadhaft ist, wird vor dem Eingiessen des Aethers mit Helm und Kühlrohr durch Lutirung (nicht allein durch Verschraubung) und mit einer passenden gläsernen Vorlage, in welche das Kühlrohr hineinreicht und welche nur mit einem Papierbausch verstopft ist, gehörig und dicht verbunden. Den Blaseninhalt unterwirft man nun einer fractionirten Destillation. Das geringe Feuer, welches zu dieser Destillation gehört, wird von dem Laboranten selbst, auch nicht mitten unter der Blase, sondern seitlich angebracht, so dass die Kochung des Aethers nicht durch seine ganze Menge stattfindet. Uebrigens darf die Blase selbst nur zur Hälfte ihres Rauminhaltes gefüllt sein. In den Fülltubus der Blase steckt man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes ein Thermometer, das während der Destillation der sicherste Führer wird. Sobald das Thermometer bis auf 30° C. gestiegen ist, hat man die Feuerung besonders zu regeln, damit die Erhitzung des Aethers bis zum Kochpunkt allmählig vorschreite. Hier tritt der eigenthümliche Fall ein, dass die Destillation eher in Gang kommt, als der Aether seinen Kochpunkt erreicht. Die ungemeine Flüchtigkeit des Aethers erklärt diese Erscheinung genügend. Der rohe Aether geräth erst bei 40—41° C. in eine schwach wallende Bewegung, die Destillation beginnt aber schon bei 30—32°. Man sieht daraus, dass der reine Aether unter seinem Kochpunkte übergeht. Daher kommt es bei der Rectification wesentlich darauf an, wenigstens Anfangs die Temperatur, bei welcher die Destillation vor sich geht, niedrig zu halten. Dies ist besonders bei den Wärmegraden zwischen 40—43 zu beobachten, weil der bis zu 43° übergehende Aether vereint mit dem vor ihm zuerst übergegangenen durchschnittlich ein spec. Gew. von 0,725 (bei 17,5° C.) besitzt. Wird die Destillation bei 43° zu langsam, dann legt man eine andere Vorlage an und verstärkt um ein sehr Weniges die Feuerung. Auch hier hält man möglichst lange die allmählig steigende Temperatur unter 55°. Der Aether dieses Theiles der Destillation hat ein spec. Gew. von 0,735—0,740 und ist zur Mischung der verkäuflichen Hoffmannstropfen sehr gut verwendbar. Will man jedoch den rohen Aether ganz auf reinen Aether verarbeiten, so macerirt und schüttelt man ihn, nachdem er von der Kalkmilch abgesondert ist, mit 300—500 Gm. geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium, das man nach und nach in Portionen zusetzt, stellt zum Absetzen bei Seite und rectificirt den decanthirten Aether, wie oben angegeben ist. Die Waschwässer des Aethers, von dem Kalk durch Decanthiren und Coliren gereinigt, so wie die Chlorcalciumlösung werden nach der Rectification dem in der Blase verbliebenen Aetherreste zugegeben und daraus zuerst eine ätherhaltige, dann die weingeistige Flüssigkeit abdestillirt. Beide Flüssigkeiten von etwas bitterem Geschmacke lassen sich für gemischte Tropfen des Handverkaufs verwenden.

Die Sicherheit der Rectification des Aethers wird wie bei seiner Darstellung gewährleistet, wenn die Feuerung ausserhalb des Raumes, wo die Rectification stattfindet, geschieht, oder wo das Destillat in einem abgesonderten Raume aufgefangen wird. Wird die Rectification aus einem Wasserbade vorgenommen, so lege man die Blase mit dem Aether nur in das kalte, nie aber in ein noch warmes Wasserbad. Wäre das Wasser des letzteren nur 45° warm, so kann im Moment des Einsetzens der Blase ein Uebersteigen des Aethers stattfinden und etwa vorhandene in der Asche der Feuerung versteckte glühende Kohlen können den Aetherdampf entzünden.

Man hat für die Aetherrectification sogenannte Vorkühler von verschiedener Construction vorgeschlagen, die den Dephlegmatoren für die Weingeistrectification im Grossen entsprechen. Die Dämpfe des rohen Aethers werden nämlich in ein Gefäss geleitet, das durch ein Wasserbad auf der Höhe des Koch-

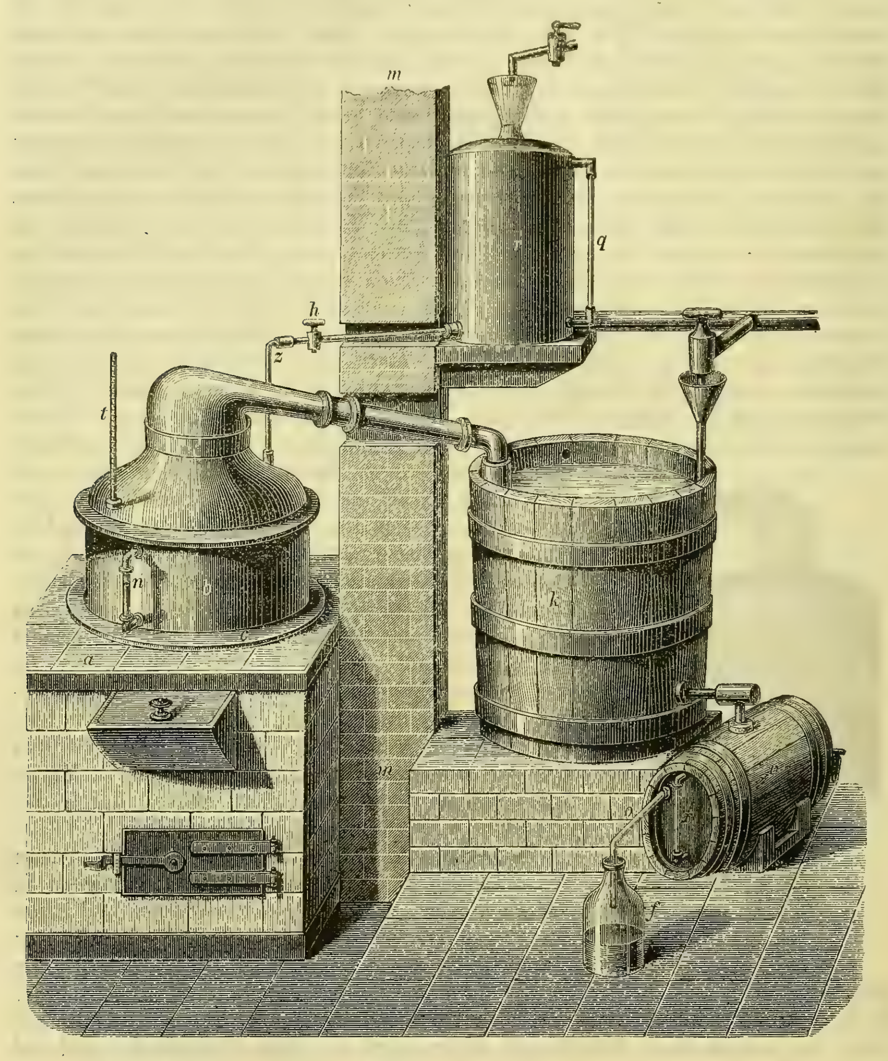
punktes des reinen Aethers (35—40°) gehalten wird. Aus diesem Gefäss sollen also die Aetherdämpfe entweichen, während die Dämpfe des Wassers und Weingeistes eine Verdichtung erfahren, tropfbarflüssig werden und sich entweder in einem besonderen dicht angelegten Gefässe ansammeln oder sie fliessen in die Destillirblase zurück. Wie theoretisch richtig diese Einrichtung ist, so wenig effectiv ist sie in ihren Leistungen. Selbst Aetherfabrikanten haben sie wieder bei Seite gelegt. Der Grund liegt darin, dass die Weingeistdämpfe und Wasserdämpfe in der Mischung mit Aetherdampf nicht schnell genug bei ihrem Eintritt in den Vorkühler verdichtet werden, das Destillat also immer specifisch schwerer ausfällt, als man erwarten sollte, und anderer Seits erfordert die Erhaltung einer und derselben Temperatur des Wasserbades des Vorkühlers eine ununterbrochene Aufmerksamkeit. Der sogenannte Mohr'sche Vorkühler ist am wenigsten zu empfehlen. Wo man die Reinigung des Aethers durch fractionirte Destillation bewerkstelligt, wird diese Operation vortrefflich durch folgenden Dephlegmatorhelm unterstützt und zwar in einem solchen Verhältniss, dass aus 1000 Theilen rohem 60proc. Aether in der gewöhnlichen Destillirblase zuerst circa 300 Th. Aether von 0,725—0,730 spec. Gew., bei Anwendung des Dephlegmatorhelmes aber 460 Th. desselben Aethers gesammelt werden konnten. Diese Vorrichtung ist aus starkem Weissblech gearbeitet und durch beistehende Zeichnung des Höhendurchschnittes erklärt. Der Helmhals *b* schliesst sich der Weite des Blasenhalses *a* an und wird demselben mit Hilfe eines Kittes aus Mehl, Thon und Wasser dicht aufgesetzt. Ueber dem in die Mitte des Kopfes hineinragenden Halse befinden sich zwei tellerförmige Gefässe, ein kleineres *d* und ein grösseres *e*, dessen Rand von der Wandung des Kopfes *f* nur circa 0,5 Centim. absteht. An diesen Tellern erfährt der Aetherdampf eine gewisse Abkühlung, welche sich vorzugsweise auf seinen Gehalt an Weingeist- und Wasserdampf erstreckt. Letztere werden hier zum grössten Theile tropfbarflüssig und sammeln sich in dem Raume *c*, wo sie endlich in Menge angesammelt auch Gelegenheit finden, durch das Röhrchen *h* in die Blase zurückzufliessen.



Dephlegmatorhelm.

Im grossen Aetherfabrikationsbetriebe kocht man die Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist in bleiernen oder kupfernen, oder kupfernen und innen mit Blei überzogenen Blasen. Den Kochpunkt der Mischung regelt man nun nach einem eingesetzten Thermometer. Im Uebrigen ist das Verfahren dasselbe, nur dass grössere und, wo es angeht, hölzerne Gefässe in den Gebrauch kommen. Ein solcher Apparat ist in der umstehenden Abbildung vergegenwärtigt. Seine Haupttheile sind auf zwei gewölbte Räume vertheilt, welche durch eine massive, ungefähr 30 Centim. dicke Mauer (*m*) von einander getrennt sind und durch Röhren, welche durch diese Mauer gehen, mit einander communiciren. In dem Ofen *a* ist dicht eingesetzt eine 65 Centim. im Durchmesser haltende, wenig (circa 6 Centim.) tiefe gusseiserne Kapelle, in welche auf einer circa 0,4 Centim. dicken Sandschicht die bleierne, auf ihrem Boden der Kapellenvertiefung entsprechend gewölbte Destillirblase *b* eingesetzt ist. Diese Blase hat einen Durchmesser von ungefähr 60 Centim. und eine Höhe von circa 45 Centim., ist mit einem Inhaltsstandrohre *n* und einem Thermometer *t* versehen. Das Dampfleitungsrohr ist ebenfalls von Blei und durch ein Glasrohr verlängert. Durch das Rohr *z* findet

das Nachfliessen des Weingeistes aus dem im Nebenraume befindlichen Weingeistreservoir *r* statt. Auch dieses Reservoir ist mit einem Inhaltsstandzeiger *q* evrsehen. Das Kühlfass *k* enthält ein bleiernes, mindestens 4 Centim. weites



Apparat zur Darstellung des Aethers im Grossen.

Schlangenrohr, dessen Windungen dicht übereinander liegen. Als Vorlage dient ein mit eisernen Reifen beschlagenes eichenes Fass *v* mit Inhaltsstandrohr *x* und einer Röhrenvorrichtung *o*, welche einer Ueberfüllung des Fasses vorbeugt.

Fassen wir noch einmal den Hergang bei der Aetherdarstellung zusammen. Die Mischung aus 9 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist kocht bei einer Temperatur zwischen 130—140° C. Bei dieser Temperatur zerfällt der Weingeist mit der Schwefelsäure in Berührung am vollständigsten in Aether und Wasser. Das Destillat besteht aus Aether, Weingeist, der der Zersetzung ent-

ging, und Wasser. Es enthält stets etwas schweres Weinöl und auch schweflige Säure. Durch Schütteln des Destillats mit dünner Kalkmilch erleidet theils das Weinöl (ätherschwefelsaures Aetherol $C^4H^5O, SO^3 + C^4H^4, SO^3$) eine Zersetzung, theils nimmt die Kalkerde die schweflige Säure auf, damit schwefligsaure Kalkerde bildend. Ein Zusatz von Manganhyperoxyd oder Bleihyperoxyd, um die schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, ist überflüssig, weil diese Säure vollständig von der Kalkerde aufgenommen wird. Das Wasser der Kalkmilch nimmt einen Theil des Weingeistes auf. Die sich abscheidende wässrige Schicht enthält die Kalksalze, Kalkerde, den grössten Theil des Wassers und einen Theil des Weingeistes nebst etwas Aether. Der aufschwimmende sogenannte rohe Aether enthält Weingeist und etwas Wasser gelöst. Durch fractionirte Destillation wird daraus der reinere Aether abgesondert, indem dieser bei einer Temperatur von 36°, die beiden anderen Flüssigkeiten aber bei einer weit höheren Temperatur kochen.

Die Kalkerde eignet sich am besten zur Entsäuerung des Aethers, weil sie nur wenig in Wasser löslich ist, also das Wasser, welches der Aether löst, auch nur Spuren Kalkerde an sich hält. Aetzkali oder Aetznatron, die zu demselben Zwecke empfohlen sind, gehen wegen ihrer grösseren Auflöslichkeit in Weingeist und Wasser in Menge in den rohen Aether über und dieser nimmt über alkalische Substanzen rectificirt einen eigenthümlichen unangenehm bitteren Geschmack an.

Endlich muss ich noch einige Worte über die Rectification des Aethers aus Glasretorten und dem Wasserbade des pharmaceutischen Dampfapparates erwähnen. Durch meine Erlebnisse geleitet habe ich es immer für das Räthlichste gehalten, die Aetherrectification entfernt und unabhängig von allen anderen Operationen vorzunehmen, bei denen eine Erwärmung oder Heizung ins Spiel kommt. Das Kochen des Aethers verräth sich durch eine wenig merkliche wellenförmige Bewegung der Oberfläche und plötzlich wenige Grade der Temperatur mehr vermögen ihn in eine blasig aufsprudelnde Masse zu verwandeln, die übersteigt und in einem Dampfstrome aus dem Kühlrohr hervortritt. Ein solches Spiel ist zu leicht möglich, wenn man die Erhitzung auf einem Dampfbade, auf welchem noch andere Operationen vorgenommen werden, ausführt. Uebrigens ist die Rectification des Aethers aus Retorten nur bei kleinen Aethermengen anwendbar.

Die Frage, ob die Darstellung des Aethers im pharmaceutischen Laboratorium vortheilhaft sei, beantwortet folgende Rechnung:

Schwefelsäure 9 Zollpfd.	9	Sgr.
90% Weingeist 50 —	175	—
Feuerung	15	—
Gefässe	10	—
Summa	209	Sgr.

Gewonnen wurden:

22 Zollpfd. Aether von 0,725 spec. Gew. .	220	Sgr.
8 — — von 0,740 — — .	72	—
3 — Weingeist von 90% — — .	10	—
Schwefelsäure zur Auflösung von Eisen .	4	—
Summa	306	Sgr.

Die Arbeit ist nicht berechnet, weil sie der eine bald höher, der andere niedriger veranschlägt. Berechnet man die Unkosten der Fracht und Verpackung, die von dem Preise des vom Droguisten bezogenen Aethers unzertrennlich sind, so ergiebt sich der Vortheil der Selbstdarstellung von selbst. Kleinere Mengen Aether kauft man selbstverständlich vortheilhafter vom Droguisten.

Eigenschaften des offic. Aethers.

Der Aether bildet eine klare und farblose, sehr dünne und bewegliche, völlig flüchtige, leicht entzündliche, neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich erfrischendem Geruch, flüchtig brennendem Geschmacke und kühlendem, aber kaum bitter zu nennendem Nachgeschmacke. Das spec. Gew. ist bei 17,5° C. = 0,725, bei 15° = 0,728. Dieser Aether kocht bei 38° C.

Der reine wasser- und weingeistfreie Aether hat (nach meinen Versuchen) bei 17,5° C. ein spec. Gew. von 0,7185. Er siedet bei 35,0° und erzeugt bei seiner Verdunstung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei —100° erstarrt er noch nicht, wasserhaltiger Aether dagegen schon bei —40° zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei 17,5° lösen 12 Th. Wasser 1 Th. Aether und 35 Th. Aether 1 Th. Wasser auf. Enthält das Wasser in Aether unlösliche Salze, so löst es äusserst wenig Aether. Mit Weingeist ist dieser in jedem Verhältniss mischbar. Der Aether ist höchst brennbar und der mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischte Aetherdampf verbrennt in geschlossenen Räumen unter Explosion. Er brennt mit leuchtender russender Flamme.

Der Aether ist ein Lösungsmittel für die meisten Fette, Harze, flüchtigen und fetten Oele, Kautschuk, auch für Schwefel, Phosphor, Jod, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Goldchlorid, viele der organischen Säuren. Beim Zutritt der Luft verwandelt er sich, wenn er wasserhaltig ist, sehr langsam in Essigsäure.

Aufbewahrung des Aethers.

Den Aether bewahrt man wegen seiner Flüchtigkeit an einem kühlen Orte, also im Keller, in nicht zu grossen starken Glasflaschen auf, die mit guten Korken verschlossen und mit Blase oder Pergamentpapier tectirt sind. Weil sich der Aether bei geringer Temperaturerhöhung bedeutend stärker ausdehnt, als andere Flüssigkeiten, so füllt man die Flaschen nur zu $^8/_9$ ihres Rauminhaltes an. Je nach dem Bedarf wird die Grösse der Flasche gewählt. Die Pharmakopöe schreibt nicht zu grosse Gefässe vor *(in vasis non amplis servetur)*. Die starken Glasflaschen des künstlichen Selterserwassers z. B. eignen sich hierzu ganz besonders. Da der Aether und auch sein Dampf höchst brennbar ist, so fordert diese Eigenschaft zur grössesten Vorsicht auf. Der Aether, der aus dem einen Gefässe in das andere gegossen wird, umgiebt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer nicht wenig umfangreichen Aethergasatmosphäre, welche die Ursache ist, dass beim Einfassen des Aethers dieser sich oft schon entzündete, obgleich das Licht mit Vorsicht entfernt gestellt war. Ein vorsichtiger und kluger Pharmaceut wird das Umgiessen des Aethers aus einem in das andere Gefäss bei Licht zu vermeiden suchen, und wenn dies nicht zu umgehen ist, sich durch eine andere Person wenigstens in einer Entfernung von 8 bis 10 Schritt bei hochgehaltenem Lichte (Laterne) leuchten lassen und beim Eingiessen sich stets eines Trichters bedienen. Bricht eine Aethermasse von einigen Pfunden in Flammen aus, so geschieht dies mit einer solchen Vehemenz und Schnelligkeit, dass die zunächststehende Person nicht ohne Brandverletzung davon kommt. Wird Aether in grösseren Quantitäten dispensirt, so hat der Dispensator den Empfänger auf die Gefährlichkeit, welche durch Entzündung des Aethers entsteht, aufmerksam zu machen. Die passendste Zeit, in welcher sich grössere Massen Aether in Glasgefässen am sichersten transportiren lassen, ist der Winter, die in der Kälte gefüllten Flaschen müssen aber, in eine wärmere Temperatur gebracht, durch Aufziehen der Pfropfen gelüftet werden.

Bei der Bestellung von Aethersendungen ist express zu bemerken, die Flaschen nicht total voll, sondern nur zu $^4/_5$ zu füllen. Andererseits müssen die Flaschen einer in kalter Jahreszeit anlangenden Aethersendung, ehe man sie in einen wärmeren Raum setzt, geöffnet und nur locker verschlossen werden. Die Spannkraft des Aetherdampfes entspricht z. B. bei 0° einer Quecksilbersäule

von 183 Mm., bei 10° 286 Mm., bei 20° 433 Mm. Die Ausdehnung des Aethers durch Wärme ist ebenfalls eine starke. 1000 Volum Aether von 5° Wärme nehmen bei 20° circa ein Volum von 1020 Th. ein. Diese Umstände mahnen bei einer so inflammablen Substanz wie Aether zur grössten Vorsicht.

Prüfung des Aethers.

Die Pharmakopöe hat eine sehr kurze einfache, im ganzen aber genügende Prüfung des Aethers aufgenommen. Sie lässt ein leinenes Tuch, das natürlich nicht nach Fettsäuren und fettsauren Salzen (nach der Wäsche) riechen darf, mit Aether begiessen und abdunsten. Es darf dann kein fremdartiger Geruch zurückbleiben. Ein Aether von 0,725 spec. Gew. bei 17,5° C. wird diese Probe wohl immer aushalten, weil die riechenden, den Aether verunreinigenden Stoffe um vieles schwerer flüchtige Substanzen sind als der Aether. Man hat aber doch darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Aether aus Runkelrübenspiritus bereitet sein kann, dass er auch ferner ein Destillat aus Aether, welcher zur Bereitung von Extrakten und Alkaloiden benutzt wurde, sein kann, er auch nicht immer die Sorgfalt seiner Fabrikanten zur Schau trägt. Er erfordert daher oft eine eingehendere Prüfung, welche im Folgenden angegeben ist.

Der Aether soll farblos und neutral sein und (bei 20 bis 25° C.) völlig ohne allen Rückstand verdunsten. Bleibt ein solcher, so lässt sich seine Natur durch Geruch, Geschmack und blaues Lackmuspapier bestimmen. Es kann z. B. schweres Weinöl sein, welches Lackmuspapier röthen würde. Eine Lösung des reinen Aethers in destillirtem Wasser ist klar. Fällt sie opalisirend aus, so ist die Gegenwart von schwerem Weinöl anzunehmen. Ein Aether von 0,725 bis 0,735 spec. Gew. dürfte jedoch kaum davon enthalten, weil das Weinöl einen sehr hohen Siedepunkt besitzt. Ein bitterer Geschmack des Aethers zeigt an, dass dieser über kaustische Basen rectificirt ist. Röthet oder bleicht der Aether Lackmuspapier, so kann er Schwefelsäure oder schweflige Säure enthalten. Das mit ihm gut durchschüttelte Wasser würde in diesem Falle nach Zusatz von Chlorbaryumlösung eine weisse Trübung geben. Entsteht keine Trübung, so kann die saure Reaction von etwas freier Essigsäure herrühren, die sich bei Berührung des Aethers mit Luft nach längerer Aufbewahrung bildet. Wird trocknes Kalicarbonat beim Schütteln mit dem Aether feucht, so enthält er zu viel Wasser. Der officinelle Aether von 0,725 spec. Gew. enthält nur Spuren Wasser und macht das kohlensaure Kali nicht feucht. Der Aether von 0,730—0,740 macht es kaum merklich feucht. Die beste Prüfung auf Feuchtigkeit ist trocknes gepulvertes Tannin, das mit dem wasserhaltigen Aether geschüttelt zu einem Syrup zusammenfliesst. In total reinem Aether bleibt es pulverig. Der Weingeistgehalt des Aethers wird annähernd durch die grössere oder geringere Löslichkeit des Aethers in Wasser gefunden. Der Aether ist nämlich in Wasser um so löslicher, je mehr Weingeist er enthält. Reiner Aether löst an und für sich Wasser auf, so wie Wasser reinen Aether löst. Enthält der Aether Weingeist, so ist das gegenseitige Auflösungsvermögen ein grösseres. Behufs Prüfung dieses Verhältnisses bedient man sich eines seiner ganzen Länge nach gleichweiten ungefähr 1 Centim. weiten und 18,5 Centim. langen Glascylinders, dessen Länge oberhalb graduirt ist. Der untere nicht graduirte Theil des Cylinders umfasst einen gleichgrossen Rauminhalt, wie der in 10 Grade getheilte. Man kann sich einen solchen Probecylinder sehr leicht selbst herstellen, wenn man ein enges Reagirgläschen gegen einen Maassstock hält, vom äussersten Boden aus die Höhe von 6,1 Centimeter ungraduirt lässt und den darüber folgenden Raum von 6 Centim. in Grade von je 6 Millimeter

theilt. Die Theilstriche bemerkt man mittelst einer dreieckigen Feile oder eines Diamants auf dem Glase oder klebt eine entsprechende auf einem schmalen Papierstreifen verzeichnete Skala an. Man giesst zuerst Wasser ein, so dass der vertiefte Punkt des Niveaus der Wassersäule mit dem *0* Strich in einer Horizontalebene liegt. Um diesen Punkt genau zu treffen, bedient man sich eines Tropfglases. Dann füllt man den Raum von 0—10 mit dem Aether, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit dem Finger und schüttelt kräftig und anhaltend durcheinander. In der Ruhe scheiden sich beide Flüssigkeiten, jedoch in einem anderen Raumverhältnisse. Als Grenzpunkt zwischen Aether und Wasser wird wieder der tiefste Punkt des Wasserniveaus angenommen. Nach Versuchen bei einer Aetherrectification fand ich, dass

Volumtheile		Volumth.		spec. Gew.
10 Wasser	lösen	0,8	Aether	von 0,719—0,721
10 —	„	1,0	—	„ 0,724—0,726
10 —	„	1,3	—	„ 0,729—0,731
10 —	„	1,6	—	„ 0,733—0,735
10 —	„	2,0	—	„ 0,738—0,741
10 —	„	2,3	—	„ 0,743—0,746
10 —	„	2,6	—	„ 0,748—0,750

Diese Prüfung ist keine sehr genaue, weil das Wasser nicht allen Weingeist aus dem Aether aufnimmt und dann das Wasser je nach der Menge des aufgenommenen Weingeistes verschiedene Mengen Aether und der Aether wieder verschiedene Mengen weingeistigen Wassers auflöst. Auch die Temperatur ist von wesentlichem Einflusse auf das Maass der gegenseitigen Auflösungsfähigkeit beider Flüssigkeiten. Je wärmer das Wasser, um so weniger löst es Aether. In obigen Versuchen war die Temperatur des Arbeitsraumes 14—16° C.

Aetherprobircylinder.

Weit sicherern Anhalt für den absoluten Aethergehalt gewährt das specifische Gewicht, wozu ich die Tabelle auf S. 193 gebe.

Anwendung des Aethers.

Innerlich giebt man den Aether zu 10—30 Tropfen meist nur verdünnt mit Weingeist oder Tincturen als krampfstillendes und belebendes Mittel. Rein hat man ihn als Anaestheticum angewendet. In der Pharmacie wird er zur Darstellung des *Spiritus aethereus*, vieler Tincturen, bei der Bereitung der Tanninsäure etc. gebraucht. Im Handverkauf wird er als Medikament nicht abgegeben, häufig aber für technische Zwecke als Mittel für Fettflecke, als Lösungsmittel von Harzen in der Lackbereitung gefordert. Beim Abgeben hat man den Empfänger vor der leichten Entzündlichkeit des Aethers zu warnen.

Theorien der Aetherbildung.

Der Aether wird (nach Berzelius und Liebig) als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals, des Aethyls, betrachtet.

Das Aethyl, welches Wort aus *Aether* und ὕλη, Stoff, Materie, gebildet ist, besteht aus 4 Aeq. Kohlenstoff und 5 Aeq. Wasserstoff. Es hat also die Formel C^4H^5, wofür das Symbol Ae angenommen ist. Nach Frankland (spr. Frängkländ) ist das Aethyl ein farbloses Gas, welches sich durch Kälte und Druck zu einer dem Aether äusserlich ähnlichen Flüssigkeit verdichten lässt.

Das Aethyloxyd oder der Aether ist das Oxyd des Aethyls. Seine Formel ist C^4H^5O oder AeO. Man kennt es in zwei isomerischen Modificationen, nämlich als Base in Verbindung mit Säuren und als indifferenten Körper, dem sowohl die Eigenschaften einer Base wie die einer Säure fehlen.

Das Aethyloxydhydrat ist der Weingeist, welcher die Formel $C^4H^5O + HO$ oder $C^4H^6O^2$ oder $AeO + HO$ erhält.

Aetherbildung. Wird 1 Aeq. Weingeist, Aethyloxydhydrat, mit 2 Aeq. des einfachen Schwefelsäurehydrats gemischt, so erwärmt sich die Mischung und es bildet sich eine saure Verbindung, Schwefelweinsäure, Aetherschwefelsäure, Aethyloxydschwefelsäure genannt, welche mit Basen krystallisirbare Verbindungen einzugehen vermag. Diese saure Verbindung ist saures schwefelsaures Aethyloxyd oder eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat, $= AeO, SO^3 + HO, SO^3$. Durch das Vermischen des Weingeistes mit Schwefelsäure bildet sich also in Folge der Verwandtschaft dieser letzteren zu dem im Weingeist vorhandenen basischen Aethyloxyd das so eben gedachte saure schwefelsaure Aethyloxyd. Wird dieses nun bis ungefähr zu 130° erhitzt, so verliert das Aethyloxyd desselben seine Basicität, vermöge welcher eben eine chemische Anziehung zu der kräftigen Schwefelsäure nur möglich war, und scheidet als ein chemisch indifferenter Körper aus. Da das Aethyloxyd sehr flüchtig ist, destillirt es über. Das Aethyloxyd im Hydratzustande, der Weingeist, besitzt die Eigenschaft, nicht allein bei niederer Temperatur sich mit der Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Aethyloxyd zu verbinden, es vermag dies auch bei einer 130° nahe kommenden Temperatur. Sobald also durch den Einfluss der Hitze die Aetherschwefelsäure in Aether und Schwefelsäure zerfallen ist und auf's Neue dieser letzteren kalter Weingeist zugemischt wird, tritt eine Temperaturerniedrigung an der Vermischungsstelle ein und es bildet sich wieder saures schwefelsaures Aethyloxyd oder Aetherschwefelsäure, welche Verbindung jedoch, alsbald bis zu 130° erhitzt, nicht bestehen kann und in Aethyloxyd und Schwefelsäure zerfällt. Das aus dem Weingeiste abgeschiedene Wasser destillirt mit dem Aether über (Liebig).

Williamson (spr. uilljämsn) modificirt diese Liebig'sche Ansicht in folgender Weise unter Heranziehung der typischen Formeln. Weingeist und Schwefelsäure verbinden sich unter Austritt von Wasser zu Aetherschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure:

$$\underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ geben } \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Tritt nun bei einer Temperatur von 130—140° Weingeist zur Aetherschwefelsäure, so tritt das Aethyl aus dem Weingeist in die Stelle von H in das Melekül der Aetherschwefelsäure ein und damit zerfällt diese in Schwefelsäure und Aether:

$$\underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \text{ geben } \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Aether}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Die wiederum frei gewordene Schwefelsäure erzeugt mit hinzutretendem Weingeist Aetherschwefelsäure und bei weiterem Zutritt von Weingeist wiederholt sich derselbe vorstehend angegebene Process.

Eine ältere Ansicht ist die, dass die Schwefelsäure in Folge ihrer starken Verwandtschaft zum Wasser dieses dem Weingeist entziehe und ihn in Aether verwandle. Diese Ansicht findet ihre Wiederlegung in der gleichzeitigen Verdampfung von Wasser und Aether, und dass andere Stoffe, welche eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, aus Weingeist nicht Aether abscheiden.

Mitscherlich und Berzelius erklärten auch die Umwandlung des Weingeistes in Aether durch Katalyse, dass nämlich die Schwefelsäure nur durch ihr Gegenwart bei einer Temperatur von 130 — 140° ein Zerfallen des Weingeistes ($C^4H^5O + HO$) in Aether (C^4H^5O) und Wasser (HO) veranlasse. Dieser Ansicht schliesst sich folgende an.

Graham (spr. greh'm) legt die Fähigkeit der Schwefelsäure, gewisse Stoffe polymerisch umzuändern, der Aetherbildung zum Grunde. Er nimmt nämlich an, dass der Schwefelsäure durch Kontaktwirkung eine besondere polymerisirende Eigenschaft zukomme, die sie z. B. auch auf Terpenthinöl äussert, das mit $^1/_{20}$ seines Volums Schwefelsäure gemischt in Colophen und Tereben verwandelt wird. In derselben Weise werde auch der Kohlenwasserstoff des Weingeistes polymerisirt. Giebt man hiernach z. B. dem Weingeist die Formel $C^2H^2 + HO$, so erhält der Aether die Formel $C^4H^4 + HO$. Graham ist der Meinung, dass die Weinschwefelsäure, welche bei der ersten Mischung von

Weingeist und Schwefelsäure entsteht, der Stoff sei, der auf den ferner hinzukommenden Weingeist polymerisirend einwirke, aber in keiner anderen Hinsicht eine Bedeutung für die Aetherbildung, auch nicht durch eigene Zersetzung habe.

Es existiren noch einige andere Erklärungen der Aetherbildung, welche zwar für die Wissenschaft vielen Werth haben mögen, den Pharmaceuten aber wenig interessiren, wie die Theorien von Dumas, Mohr u. A.

Nicht allein Schwefelsäure, auch die Phosphorsäure, Arsensäure, die Chloride des Antimons, Eisens, Zinns, Zinks, Fluorbor haben die Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade, Weingeist in Aether umzuwandeln.

Enthält das zur Aetherdestillation nöthige Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist zu wenig von dem letzteren, so steigt der Kochpunkt weit über 140° hinaus und die Schwefelsäure wirkt oxydirend auf den Weingeist, wobei schweflige Säure und kohlenstoffreichere Verbindungen gebildet und zum Theil abgeschieden werden. Zu dergleichen Verbindungen gehört das schwere Weinöl, welches den wissenschaftlichen Namen: schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und die Formel $C^4H^5O,SO^3 + C^4H^4,SO^3$ erhalten hat. Es ist eine farblose aromatische Flüssigkeit von Oelconsistenz, welche in Wasser untersinkt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in saures schwefelsaures Aethyloxyd und Aetherol = C^4H^4, einen Kohlenwasserstoff, welcher wie Oel auf dem Wasser schwimmt und daher den Namen: leichtes Weinöl erhalten hat. Nach einiger Zeit zerfällt dieses von selbst in zwei isomere Verbindungen, welche dieselbe Zusammensetzung = C^4H^4 haben. Die eine derselben bleibt flüssig, die andere scheidet sich als ein krystallinischer Körper, Aetherin genannt, ab.

TABELLE

über den Gehalt an absolutem Aether in weingeisthaltigen Aetherrectificaten von verschiedenem spec. Gew. Temperatur 17,5° C.

Proc. Aether.	spec. Gewicht	Proc. Aether.	spec. Gewicht	Proc. Aether.	spec. Gewicht	Proc. Aether.	spec. Gewicht.
100	0.7185	85	0.7331	70	0.7504	55	0.7693
99	0.7198	84	0.7342	69	0.7516	54	0.7707
98	0.7206	83	0.7353	68	0.7528	53	0.7721
97	0.7215	82	0.7364	67	0.7540	52	0.7735
96	0.7224	81	0.7375	66	0.7552	51	0.7750
95	0.7233	80	0.7386	65	0.7564	50	0.7764
94	0.7242	79	0.7397	64	0.7576	49	0.7778
93	0.7251	78	0.7408	63	0.7588	48	0.7792
92	0.7260	77	0.7420	62	0.7601	47	0.7806
91	0.7270	76	0.7432	61	0.7614	46	0.7820
90	0.7280	75	0.7444	60	0.7627	45	0.7833
89	0.7290	74	0.7456	59	0.7640	44	0.7846
88	0.7300	73	0.7468	58	0.7653	43	0.7860
87	0.7310	72	0.7480	57	0.7666	42	0.7873
86	0.7320	71	0.7492	56	0.7680	41	0.7886

Das spec. Gew. vermindert oder vermehrt sich bei Zu- oder Abnahme der Temperatur um je 1° C. um

0,0013 bei einem Gehalt von 85—99 Proc. Aether
0,0011 „ „ „ „ 70—84 „ „
0,0009 „ „ „ „ 60—69 „ „
0,0008 „ „ „ „ 50—59 „ „
0,0007 „ „ „ „ 40—49 „ „

Aether aceticus.

Essigäther. Essignaphtha. Essigsäureäther. Essigsäure-Aethyläther. Aether aceticus. Naphtha Acēti. *Éther acétique. Acetic aether.*

Eine farblose klare Flüssigkeit, welche frei von Säure ist und ein spec. Gewicht von 0,900—0,904 hat.

Beim Zusammenschütteln mit einem gleichen Volum Wasser darf sich dieses nicht mehr als um ein Zehntel vermehren.

Er soll in auf's Beste verschlossenen Gefässen an einem kalten Orte aufbewahrt werden.

Geschichtliches.

Eine Vorschrift zur Darstellung von Essigäther wurde zuerst 1759 vom Grafen LAURAGAIS bekannt gemacht, nach welcher man gleiche Theile aus Grünspan destillirter Essigsäure und Weingeist der Destillation unterwarf. Im Jahre 1781 gab VOIGT bereits eine rationellere Vorschrift, nach welcher man 8 Th. Kaliacetat mit einem Gemisch aus 3 Th. conc. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist aus einer Glasretorte destillirte. FIEDLER benutzte 1784 dazu das Bleiacetat. HERMBSTÄDT und REMLER stellten dann den Essigäther durch Destillation aus einem Gemisch von concentrirter Essigsäure und Weingeist dar. Die Möglichkeit der Essigätherbildung aus diesem Gemisch war schon von SCHEELE bestritten, welcher zu diesem Process die Gegenwart von freier Schwefelsäure unumgänglich nothwendig hielt. BUCHHOLZ (1805) und etwas später SCHULZE und LICHTENBERG vertheidigten auf Grund ihrer Erfahrungen die Ansicht SCHEELE's. Jedenfalls war letztere in soweit berechtigt, als man zu jenen Versuchen keine genügend concentrirte Essigsäure und vielleicht auch keinen genügend entwässerten Weingeist zu verwenden hatte. Später destillirte man den Essigäther aus entwässertem Natronacetat, welches mit einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure und Weingeist übergossen war. Von der Ansicht befangen, dass das spec. Gewicht des Essigäthers sich demjenigen des Aethers nähern müsse, und sich dieses durch Verwendung einer grösseren Menge Weingeist erreichen lasse, so war der in den Apotheken bis zum Jahre 1862 gehaltene Essigäther ein Gemisch aus Weingeist und Essigäther. Anfangs der 50ger Jahre hatten BECKER und MARSSON, zwei verdiente Apotheker, versucht, den Essigäther entsprechender den Prinzipien der chemischen Ansicht darzustellen und erhielten einen Essigäther, dessen Eigenschwere über 0,904 weit hinaus ging. HAGER versuchte 1852—1853 die Darstellung eines weingeist- und wasserfreien Aethers unter Anwendung von Natronacetat, Schwefelsäure und Weingeist in streng stöchiometrischen Verhältnissen, mit dem glücklichen Griffe, die Destillation aus dem Wasserbade vorzunehmen, und erhielt einen Essigäther von 0,9043 spec. Gew. bei 17,5° C. (HAGER's Commentar zu den neuesten Pharmakopöen Norddeutschlands, 1855). Trotzdem HAGER nachgewiesen hatte, dass bei Beobachtung des richtigen stöchiometrischen Verhältnisses des Destillationsmaterials die Ausbeute nicht nur qualitativ eine gute, sondern auch quantitativ die ergiebigste sei, haben die letzte Ausgabe der Preuss. Ph. und andere neue Pharmakopöen davon keine Notiz genommen und in ihren Vorschriften stets eine grössere Menge Weingeist vorgeschrieben.

Darstellung des Essigäthers.

Die Darstellung des Essigäthers bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten und ist auch fast ohne Verlust ausführbar, wenn man die Destillation aus dem Wasserbade vornimmt und entwässertes Natronacetat, Engl. Schwefelsäure und 90proc. Weingeist nach dem stöchiometrischen Verhältniss anwendet. Es gehören zur Bildung des Essigäthers

1 Aeq. entwässertes Natronacetat, $NaO, C^4H^3O^3$, = 82
2 Aeq. Schwefelsäurehydrat, $2(SO^3, HO)$ = 98
1 Aeq. wasserfreier Weingeist, $C^4H^6O^2$ = 46

Da die Engl. Schwefelsäure ein halbes Aeq. Wasser mehr als das einfache Säurehydrat zu enthalten pflegt und gewöhnlich die Aequivalentzahl 53,5 beansprucht, so sind für 98 zu setzen ($2 \times 53,5 =$) 107. Da ferner der 90proc. Weingeist circa 85,75 Gewichtsprocente Weingeist enthält, so muss ihm die Aequivalentzahl von 53,66 gegeben werden. Auf 100 Th. des entwässerten Natronacetats sind also erforderlich

Engl. Schwefelsäure 130,488 Th. oder abgerundet 130,5 Th.
90proc. Weingeist 65,44 Th. oder abgerundet 65,5 Th.

Es ist durch das Experiment erwiesen, dass die Verwendung eines stärkeren Weingeistes die Ausbeute an Essigäther nicht vermehrt, und dass ein kleiner Schwefelsäureüberschuss auf die Ausbeute ohne Einfluss bleibt, wofern die Destillation aus dem Wasserbade vorgenommen wird. Eine aus dem Sandbade und mehr noch über freiem Feuer bewerkstelligte Destillation verursacht nicht nur eine Verunreinigung des Destillats mit Schwefligsäure, es scheint auch eine ungleiche Erhitzung der nicht von Hause aus flüssigen Destillationsmasse andere Producte, welche nicht Essigäther sind, (z. B. Buttersäureäther) zu liefern, andererseits ist zu beachten, dass eine stärkere Hitze als 100° dazu beiträgt bei Gegenwart von Wasser bereits gebildeten Essigäther wieder in Weingeist und Essigsäure zu zerlegen. Dies ist auch der Grund, warum man bei der Destillation aus dem Sandbade ein weit saureres Destillat gewinnt. Da der Kochpunkt des Essigäthers bei 74° C. liegt, so ist seine völlige Abscheidung aus der Destillationsmasse in einem Wasserbade auch gesichert.

Je nach den Mengen, welche man zu bereiten hat, verwendet man einen Glaskolben mit kurzem Halse, den man in einen Kessel mit Wasser stellt und mit einem Kork mit gläsernem, nicht zu engem Dampfleitungsrohr, das mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden wird, verschliesst, oder eine im Dampfbade stehende kupferne Blase. Man kann auch eine Retorte als Destillationsgefäss benutzen, wenn man mit einer zu ihrer Placirung im Wasserbade nöthigen Vorrichtung versehen ist, wobei man wohl zu beachten hat, dass die an den Dampfapparaten zuweilen vorhandenen Retortenringe für den vorliegenden Fall sich wenig geignet erweisen.

In das Destillationsgefäss giebt man zuerst die weingeistige Säuremischung und dann in kleinen Portionen das trockne Natronacetat, auf welche Weise sehr bald eine gegenseitige Durchmischung beider Substanzen erreicht wird. Das Destillationsgefäss kann bis zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes gefüllt werden.

Man giebt also in das Destillationsgefäss ein erkaltetes Gemisch aus 1305 Th. Engl. Schwefelsäure und 655 Th. 90proc. Weingeist und trägt dann nach und nach 1000 Th. entwässertes Natronacetat*) hinein. Man ordnet nun den Apparat, verbindet ihn mit einem LIEBIG'schen Kühler, legt eine Vorlage an und beginnt durch Heizung des Wasserbades die Destillation, welche man in einem ruhigen

---

*) Ueber die Entwässerung des crystallisirten Natronacetats ist bereits S. 21 das Nähere angegeben und die vorsichtige Mischung von conc. Schwefelsäure mit Weingeist bewirkt man in ähnlicher Weise wie die mit Wasser; vergl. S. 145.

Gange erhält, und erst gegen das Ende derselben erhitzt man das Wasser bis zum Aufkochen. Die Menge des Destillats beträgt 1050—1100 Th.

Dass man bei dieser Destillation, da das Destillat ein Aether ist, die Annäherung einer Flamme zu vermeiden hat, dass die Vorlage auch nicht einer Feuerung nahe stehen darf, man sie vielmehr, wenn man sich eines Windofens als Heerd bedient, in ein grösseres Gefäss (Napf) stellt und zwischen Vorlage und Windofen einen Schirm placirt, gebietet die Vorsicht, ohne welche in einem chemischen und pharmaceutischen Laboratorium nie gearbeitet werden darf.

Hatte man das Gemisch aus Weingeist und Schwefelsäure schon 1—2 Tage vor seiner Verwendung bereit gehalten, so kann oft unter günstigen Umständen bereits die erste Hälfte des Destillats völlig neutral und von dem spec. Gew., welches die Pharmakopöe für den Essigäther angiebt, gesammelt werden. Ist das Destillat sauer oder von geringerem specifischen Gewicht, so bedarf es nothwendig einer Rectification, nachdem es erst mit etwas lauwarmem Wasser und dann vom Wasser abgehoben mit entwässertem Natroncarbonat geschüttelt ist. Das geringere spec. Gewicht weist auf einen grösseren Weingeistgehalt hin, welcher am leichtesten durch wiederholtes Schütteln des Destillats mit $^1/_4$ Volum lauwarmen Wassers weggenommen wird. Nach dem Absetzen trennt man den obenaufschwimmenden Aether mittelt eines Hebers oder in einer Weise, wie dieselbe Operation bei der Aetherdarstellung S. 185 erwähnt ist, und schüttelt dann den Essigäther mit durch Glühen entwässertem Natroncarbonat (20—25 Gm. auf 1 Liter Destillat), welches nicht nur die etwa noch vorhandene freie Essigsäure aufnimmt, sondern auch fast das ganze Wasser, welches der Essigäther beim Schütteln mit Wasser aufgelöst hat. 1 Liter des Essigäthers löst circa 33 Gm. Wasser, welche jene 25 Gm. wasserleeren Natroncarbonats nach öfterem Durchschütteln und längerem Stehenlassen fast vollständig absorbiren und sich dann als eine feuchte Masse an den Boden und an die Wandung des Schüttelgefässes anhängen. Die Entwässerung ist nothwendig, weil ein wasserhaltiger Essigäther beim Aufbewahren sauer zu werden besonders disponirt ist. Nachdem man das Durchschütteln mit dem Natroncarbonat innerhalb 12 Stunden häufig wiederholt hat, lässt man ebensolange absetzen und giesst dann den Essigäther in einen Kolben, den man in ein kaltes Wasserbad setzt und mit LIEBIG'schem Kühler und Vorlage wie bei der ersten Destillation verbindet. Alsdann heizt man allmählig das Wasserbad an und steigert die Temperatur des Wassers bis auf 77 bis 85°, bei welcher Temperatur die Rectification ruhig und gefahrlos von Statten geht. Das letzte Zehntel des Rectificats, welches an Weingeist und Wasser reichhaltiger ist, fängt man besonders auf. Nimmt man bei grösseren Mengen Essigäther (3—10 Liter) eine Rectification aus einer metallenen Blase vor, so ist mit aller Sorgfalt die Temperatur des Wasserbades nicht über 80° zu erhöhen, denn gerade die Kochung in metallenen Gefässen scheint die Zerlegung des Essigäthers in Weingeist und freie Essigsäure zu begünstigen. Bei der Rectification aus Metallgefässen ist es daher geboten, das letzte Zehntel ebenfalls besonders aufzufangen, da dieses nicht selten etwas sauer auftritt.

Es existiren eine Menge Vorschriften zur Darstellung des Essigäthers, deren Hauptinhalt mit der oben gegebenen übereinstimmt, welche aber selten das richtige Mengenverhältniss von Natronacetat, Schwefelsäure und Weingeist angeben, auch eine Entwässerung, Entweingeistigung und Entsäuerung des Destillats mit Kaliacetat, Kaliacetatlösung, Chlorcalcium, Chlornatrium, Aetzkalk, Magnesia, krystallisirtem Natroncarbonat u. dgl. m. anordnen, ohne dass damit der Zweck genügend erreicht wird. Die Anwendung von Aetzkalk ist sogar ganz unchemisch, da dieser nicht ohne zersetzenden Einfluss auf Essigäther ist.

Eine Vorschrift lässt ein Gemisch aus 3 Th. Weingeist, 3 Th. conc. Schwefelsäure und 7 Th. 40proc. Essigsäure (spec. Gew. 1,06) destilliren. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig sehr geringe, das Präparat also ein sehr theures.

Die Darstellung des Essigäthers nach der von mir gegebenen Anweisung im pharmaceutischen Laboratorium ist materiell vortheilhaft, abgesehen von der Erlangung eines guten Präparats, wenn man Rothsalz und Schwefelsäure zu Engrospreisen acquirirt hat. Verluste finden bei der Darstellung nicht statt. Das Wasser, womit man den Essigäther wusch, giebt man nach der Rectification in das Destillirgefäss und sondert den darin gelösten Essigäther durch Destillation ab, selbst das als Entsäuerungs- und Entwässerungsmittel benutzte Natroncarbonat wird mit wenig Wasser gelöst und zum Reinigen von Gefässen verwendet, und das als Destillationsrückstand verbleibende Natronbisulfat ist mit Wasser gelöst als Mittel zum Scheuern kupferner Gefässe verkäuflich.

Theorie der Essigäther-Erzeugung.

Wenn Essigsäurehydrat im Momente seiner Freiwerdung mit Weingeist (Aethyloxydhydrat) zusammentrifft, so verbindet es sich mit dem Aethyloxyd aus dem Weingeist zu essigsaurem Aethyloxyd oder Essigäther oder Aethyloxydacetat.

$$\underset{\text{Essigsäurehydrat}}{HO,C^4H^3O^3} \text{ und } \underset{\text{Aethyloxydhydrat}}{C^4H^5O,HO} \text{ geben } \underset{\text{essigsaures Aethyloxyd}}{C^4H^5O,C^4H^3O^3} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{2HO}$$

Nimmt man nach der dualistischen Theorie an, dass aus der Mischung von conc. Schwefelsäure und Weingeist (Aethyloxydhydrat) Aetherschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyloxyd) entsteht, so findet bei Einwirkung dieser Säure auf essigsaures Natriumoxyd (Natronacetat) ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile statt und Natronbisulfat und Aethyloxydacetat gehen daraus hervor.

$$1)\ \underset{\text{Aethyloxydhydrat}}{C^4H^5O,HO} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{2(HO,SO^3)} \text{ geb. } \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{C^4H^5O,SO^3+HO,SO^3} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{2HO}$$

$$2)\ \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{C^4H^5O,SO^3+HO,SO^3} \text{ u. } \underset{\text{essigsaures Natriumoxyd}}{NaO,C^4H^3O^3} \text{ geb. } \underset{\text{essigsaures Aethyloxyd}}{C^4H^5O,C^4H^3O^3} \text{ u. } \underset{\text{zweifach schwefelsaures Natriumoxyd}}{NaO,SO^3+HO,SO^3}$$

Die moderne Chemie lässt es zu, den Weingeist als Aethylhydrat zu betrachten, welcher zu 1 Atom mit 1 Atom der (zweibasischen) Schwefelsäure Aethylschwefelsäure darstellt.

$$1)\ \underset{\text{Weingeist oder Aethylhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ geben } \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.}$$

$$2)\ \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Natriumacetat}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O} \text{ geben } \underset{\text{Essigäther (Aethylacetat)}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{(saures) Natriumbisulfat}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\NaH\end{matrix}\right\}O_2}$$

Unter der Einwirkung von Essigsäure auf Aethylhydrat entsteht Aethylacetat nach dem Schema:

$$\underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ geben } \underset{\text{Essigäther}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.}$$

Essigäther und Buttersäureäther sind isomer, es liegt daher nahe, dass unter Umständen, wie bei starker Erhitzung, aus dem Destillationsgemisch Buttersäureäther entstehen kann. FREDERKING fand sogar in einem Essigäther 20 Proc. Buttersäureäther.

Eigenschaften des Essigäthers.

Der Essigäther der Pharmakopöe bildet eine neutrale klare farblose flüchtige leichtflüssige, leicht entzündliche Flüssigkeit von ätherartigem, angenehm erfrischenden Geruch und Geschmack, von 0,900—0,904 spec. Gew. und einem Kochpunkt von circa 76° C. Er enthält 1¼—1½ Proc. Weingeist und Wasser neben reinem Essigsäureäther.

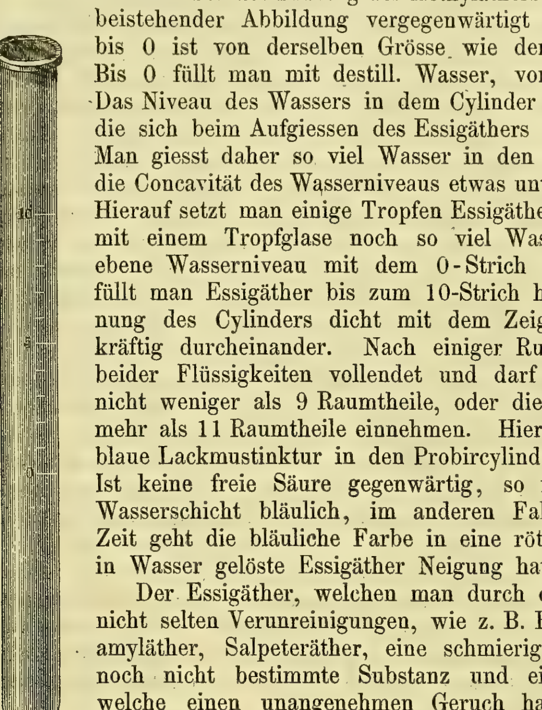
Der reine Essigäther ist eine ähnliche Flüssigkeit von 0,9043 spec. Gew. (bei 17,5°), welche bei 74° C. kocht und mit gleichviel Wasser durchschüttelt bei 15,5° an dieses 5 Proc. seines Gewichts abgiebt. Der Essigäther ist leicht entzündlich, brennt mit blaugelber russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruches und Hinterlassung eines flüssigen sauren Rückstandes. Mit Weingeist, ätherischen Oelen und ähnlichen Flüssigkeiten lässt er sich wie der Aether vermischen. Viele Harze löst er auf. Durch kaustische, in der Wärme auch durch kohlensaure Alkalien wird er in Weingeit und Essigsäure, welche letztere sich mit dem Alkali verbindet, zerlegt. Wasserhaltiger Essigäther, sowie reiner Essigäther über seinen Kochpunkt erhitzt, ebenso sein Dampf mit atmosphärischer Luft gemischt erleiden eine Zersetzung in Weingeist und Essigsäure. Daher riecht es in den Räumen sauer, wo Essigäther rectificirt wird. Zur Darstellung des reinen (absoluten) Essigäthers werden Natronacetat, Schwefelsäure und Weingeist nach dem oben angegebenen Verhältnisse gemischt der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen. Das Destillat wird zuerst mit Natroncarbonatlösung geschüttelt, decanthirt, zweimal mit ⅓ Volum destill. Wasser geschüttelt, wiederum decanthirt und nun mittelst Chlorcalciums entwässert und dann rectificirt. Die Rectification geschieht anfänglich bei einer Temperatur zwischen 70—80°. Das hierbei übergehende erste Sechstel wird entfernt. Die übrigen bei 80—85° übergehenden 5 Sechstel werden noch einmal mit ⅓ ihres Volums Wasser geschüttelt, der abgeschiedene Aether mit Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt. Die völlige Reinigung des Essigäthers von Weingeist ist sehr schwierig. Sie gelingt durch wiederholtes Schütteln des Essigäthers mit Wasser am besten. Salzlösungen nehmen den Weingeist in geringerem Maasse und auch nur dann daraus auf, wenn sie gehörig verdünnt sind. 17 Th. Wasser lösen bei 17,5° C. 1 Th. reinen Essigäther, 28 Th. Essigäther ungefähr 1 Th. Wasser auf. Enthält der Essigäther nur geringe Mengen Weingeist, so ändern sich diese Lösungsverhältnisse ungemein. Wird in einer Lösung des Essigäthers in Wasser ein Salz, z. B. Kaliacetat oder Chlornatrium, gelöst, so scheidet sich der Essigäther grösstentheils wieder ab. Enthält die Lösung zugleich Weingeist, so nimmt der abscheidende Aether einen Theil desselben auf.

Prüfung des officinellen Essigäthers.

Die Prüfung des Essigäthers hat die Pharmakopöe der letzten Preussischen Pharmakopöe entnommen, ohne zu beachten, dass letztere Pharmakopöe eine Vorschrift zur Darstellung des Essigäthers gab und sich die von ihr acceptirte Prüfungsmethode dem Producte aus dieser Vorschrift anschloss. Sie überlässt dem Apotheker den Ankauf aus fremden Händen, ohne ihn auf die häufigen Verunreinigungen des gekauften Präparats aufmerksam zu machen.

Die Pharmakopöe fordert nur, dass der Essigäther von freier Säure frei sei, ein spec. Gew. von 0,900—0,904 habe und dass er mit einem gleichen Volum Wasser durchschüttelt letzteres um nicht mehr als ⅒ seines Volumens vermehren dürfe. Diese drei Momente der Prüfung stehen in ihrer Ausführung mit einander in engem Zusammenhang. Zuerst ist die Bestimmung der Eigenschwere vorzunehmen und dann die Löslichkeit in Wasser, da die Resultate aus beiden Prüfungen sich gegenseitig ergänzen, denn ein Aethyläther- und Weingeist-haltender Essigäther kann das Wasservolum um höchstens ein Neuntel oder Zehntel vermehren, wird aber ein geringeres spec. Gewicht aufweisen, anderer-

seits wird ein stark äthylätherhaltiger Essigäther bei geringerem spec. Gewicht wie der völlig reine Essigäther das Wasser kaum um $^1/_6$ des Volums vermehren, und ein weingeist- oder äthylätherhaltiger Essigäther kann durch Wasserzusatz auf das vorgeschriebene spec. Gewicht gebracht sein, wird dann aber das Wasser um mehr als $^1/_{10}$ Volum vermehren. Im Uebrigen ist die Vermehrung des Wasservolums um ein Zehntel nur als äusserste Grenze angegeben und eine geringere Vermehrung selbstverständlich bei dem vorgeschriebenen spec. Gewicht ein Zeichen der Güte des Essigäthers. Die Durchschüttelung des Essigäthers mit einem gleichen Volum Wasser geschieht in demselben graduirten Probircylinder, wie wir einen solchen schon bei der Prüfung des Aethyläthers (S. 192) benutzten und in beistehender Abbildung vergegenwärtigt finden. Der untere Raum bis 0 ist von derselben Grösse wie derjenige zwischen 0 und 10. Bis 0 füllt man mit destill. Wasser, von 0 bis 10 mit Essigäther. Das Niveau des Wassers in dem Cylinder bildet eine concave Fläche, die sich beim Aufgiessen des Essigäthers zu einer Ebene umgestaltet. Man giesst daher so viel Wasser in den Cylinder, dass der 0-Strich die Concavität des Wasserniveaus etwas unter der Mitte durchschneidet. Hierauf setzt man einige Tropfen Essigäther und dann, wenn nöthig, mit einem Tropfglase noch so viel Wasser hinzu, dass das nun ebene Wasserniveau mit dem 0-Strich in einer Ebene liegt. Nun füllt man Essigäther bis zum 10-Strich hinzu, verschliesst die Oeffnung des Cylinders dicht mit dem Zeigefinger und schüttelt recht kräftig durcheinander. Nach einiger Ruhe hat sich die Scheidung beider Flüssigkeiten vollendet und darf dann die Essigätherschicht nicht weniger als 9 Raumtheile, oder die untere Wasserschicht nicht mehr als 11 Raumtheile einnehmen. Hierauf giebt man 5—10 Tropfen blaue Lackmustinktur in den Probircylinder und bewegt diesen sanft. Ist keine freie Säure gegenwärtig, so färbt sich auch die untere Wasserschicht bläulich, im anderen Falle röthlich. Nach einiger Zeit geht die bläuliche Farbe in eine röthliche über, weil eben der in Wasser gelöste Essigäther Neigung hat, sich zu zersetzen.



Der Essigäther, welchen man durch den Handel bezieht, enthält nicht selten Verunreinigungen, wie z. B. Buttersäureäther, Essigsäureamyläther, Salpeteräther, eine schmierige, in der Wärme flüchtige, noch nicht bestimmte Substanz und einige andere Verbindungen, welche einen unangenehmen Geruch haben. Zur Erkennung der letzteren Verunreinigungen genügt es, etwas Essigäther in dünner Schicht in einer Glasschale mit flachem Boden freiwillig verdunsten zu lassen. Am Ende der Verdunstung macht sich der fremdartige Geruch bemerkbar und nach völliger Verdunstung findet man zuweilen den Boden der Glasschale mit der Fingerspitze gerieben wie ölig schmierig. Ein reiner Essigäther muss nach dem Verdunsten eine völlig trockne Fläche hinterlassen. Salpeteräther, welcher aus der Verwendung einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure bei der Darstellung entsteht, erkennt man durch die dunklere Färbung beim Durchschütteln des Essigäthers mit einigen Tropfen Eisenchlorürlösung und etwas Weingeist. Diese Verunreinigung disponirt den Essigäther schnell zum Sauerwerden. Buttersäureäther hat ein grösseres spec. Gewicht, verleiht dem Essigäther einen angenehmen Obstgeruch, stimmt auch in Betreff der therapeutischen Verwendbarkeit mit dem Essigäther überein. In geringer Menge vermag er also nicht die Güte des Essigäthers zu beeinträchtigen, nur hat er den Vorwurf nicht Essigäther zu sein. Dasselbe gilt vom Essigsäure-Amyläther, der jedoch weit specifisch leichter als Essigäther ist. Buttersäureäther

entsteht bei der Darstellung des Essigäthers über freiem Feuer oder im Sandbade, Essigsäureamyläther aus der Verwendung eines fuselölhaltigen Weingeistes. Beide Aetherarten verdunsten schwieriger als Essigäther, wesshalb sie sich bei der vorhin erwähnten Verdunstungsprobe leicht durch den Aepfel- und Birnengeruch verrathen.

Sollte es nothwendig werden, einen verdächtigen Essigäther nach seinen quantitativen Bestandtheilen zu untersuchen, so verfährt man (nach FELDHAUS) wie folgt: Man giebt 6 Gm. krystallisirtes Barythydrat, 150 Gm. destillirtes Wasser und 2 Gm. Essigäther in eine starke Glasflasche von circa 300 Gm. Capacität, verstopft die Flasche sehr sicher und dicht mit einem Kork, den man festbindet, und erwärmt in Wasser bis auf ungefähr 40°, dabei öfters stark schüttelnd. In zwei bis drei Stunden wird die Zersetzung des Essigäthers vollendet sein. Man lässt erkalten und prüft, ob der Geruch nach Essigäther verschwunden ist; im anderen Falle müsste die Digestion noch eine genügende Zeit fortgesetzt werden. In die Flasche wird dann Kohlensäure geleitet und öfter umgeschüttelt, bis aller freie Baryt als Carbonat abgeschieden ist. Man erhitzt nun die Flüssigkeit bis zum Kochen, um freie Kohlensäure auszutreiben, filtrirt, wäscht das Barytcarbonat gut aus und fällt aus dem Filtrat den an Essigäure gebundenen Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus. Nach einem halben Tage, während welcher Zeit man Flüssigkeit sammt Barytsulfatniederschlag an einem warmen oder heissen Ort stehen lässt, filtrirt man durch ein genässtes doppeltes tarirtes Filter, wäscht das Barytsulfat vollständig aus, trocknet und wägt es. Sein Gewicht mit 0,75537 multiplicirt ergiebt das Gewicht des reinen Essigäthers, das zur Untersuchung verwendet wurde. War Buttersäureäther gegenwärtig, so wird sich die bei der Zersetzung des gelösten Barytsalzes mittelst verd. Schwefelsäure frei werdende Buttersäure durch den Geruch nach ranziger Butter kund geben, und war der Buttersäureäther stark vertreten, so wird das Gewicht des Barytsulfats weniger als 2,647 Gm. betragen.

Kürzer wird diese quantitative Bestimmung auf maassanalytischem Wege bewerkstelligt. Man giebt in eine starke Flasche von ungefähr 500 CC. Capacität genau 8,8 Gm. des Essigäthers und dazu 110 CC. Normal-Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit, verschliesst mit einem Kork dicht, durchschüttelt und digerirt bei einer Wärme von circa 40°. Nach öfterem Durchschütteln und einer zweistündigen Digestion wird die Zersetzung des Aethers vollendet sein, was sich durch den Geruch erkennen lässt. Dann bläut man mit Lackmustinktur und titrirt das überschüssig zugesetzte Normalalkali mit Normaloxalsäure zurück. Soviel CC. Normalalkali zur Zersetzung von 8,8 CC. Essigäther verbraucht waren, soviel Procente reinen Essigsäureäthers waren im Essigäther vorhanden. Der officinelle Essigäther muss mit seiner Säure mindestens 98 CC. Normalalkali sättigen. War viel Buttersäureäther gegenwärtig, so wird die erwähnte Zahl CC. entsprechend eine geringere sein. Statt 8,8 Gm. Essigäther und 110 CC. Normalalkali genügen auch 4,4 Gm. und 55 CC., das Resultat ist dann aber zu verdoppeln.

Aufbewahrung des Essigäthers.

Der Essigäther ist mit ähnlicher Vorsicht wie der Aether (S. 190) aufzubewahren, und zwar an einem kühlen und nicht vom Sonnenlichte getroffenen Orte. Da er nach längerer Aufbewahrung fast immer eine geringe säuerliche Reaction annimmt, so muss er mit etwas wasserleerem Natroncarbonat geschüttelt und rectificirt werden. Enthält er keinen Weingeist, so genügt das Schütteln mit dem Natroncarbonat und ein einfaches Decanthiren. Die Frage, ob etwa das gebildete Natronacetat in den Essigäther übergegangen ist, beantwortet einfach das Verdunstungsexperiment.

Anwendung des Essigäthers.

Die Anwendung des Essigäthers kommt mit der des Aethers überein Man giebt ihn bei Hysterie, Ohnmacht, Magenkrampf, krampfhaftem Erbrechen, septischen Zuständen zu 10—30 Tropfen. Aeusserlich verwendet man ihn gegen Zahnschmerzen (30 Tropfen in den Mund und auf den hohlen Zahn gegeben), zu nervenstärkenden Einreibungen, bei Ohnmachten etc., und auch als Riechmittel bei hysterischen Zufällen, Ohnmacht, Kopfkrampf etc. Im Handverkauf wird er rein oder mit Weingeist verdünnt abgegeben, je nachdem das Publikum daran gewöhnt ist. Ein für diesen Zweck vorräthig gehaltener *Spiritus acetico-aethereus* oder *Spiritus Aetheris acetici* ist ein Gemisch aus 1 Th. Essigäther und 2 Th. Weingeist (weniger gut mit 3 Th. Weingeist), welches man durch Einlage eines Kalitartratkrystalles vor dem Sauerwerden bewahrt.

Aether Petrolei.

Petroleumäther. Petroläther. Aether Petrolĕi.

Er wird durch Destillation aus dem Amerikanischen Petroleum gewonnen.

Er bildet eine klare, farblose, kaum wie Petroleum riechende Flüssigkeit, welche sich auf die flache Hand tropfenweise aufgegossen schnell verflüchtigt und keinen Geruch hinterlässt, mit Wasser, auf welchem sie schwimmt, nicht mischbar und sehr leicht entzündlich ist, ein spec. Gew. von 0,670 bis 0,675 hat und bei einer Wärme von 50 bis 60° siedet.

Mit einem Viertelvolum weingeistigem Salmiakgeist und einer geringen Menge salpetersauren Silbers einige Minuten hindurch gekocht, darf die ammoniakalische Flüssigkeit nicht gebräunt werden.

Man bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte auf.

Mit den Namen Petroleumäther oder kurz Petroläther, Kerosolen, Rhigolen, *Sherwood-oil*, hat man die Flüssigkeit belegt, welche man bei der Rectification des rohen Petroleums zwischen 35—70° C. sammelt. Dieses Destillat wird, wenn es einen unangenehmen Geruch hat, nach einer mechanischen und chemischen Reinigung einer zweiten Rectification unterworfen, wo der bei einer bis auf 70° C. gesteigerten Wärme destillirende Theil als Petroleumäther zu medicinischen Zwecken gesammelt wird.

Die Pharmakopöe fordert zwar das Destillat aus dem Amerikanischen Erdöle, es geben aber auch die Erdöle anderer Länder Petroleumäther von derselben Beschaffenheit aus. Das aus Amerika kommende Petroleum ist gewöhnlich schon einer fractionirten Destillation unterworfen gewesen, weil nach einem Gesetz in den Nordamerikanischen Freistaaten kein Erdöl zur Versendung kommen darf, welches bei einer Temperatur von 38° C. brennbare Dämpfe ausgiebt. In England besteht eine ähnliche *Petroleum-Bill*. Das rohe Amerikanische Petroleum, welches nach Deutschland kommt, enthält daher sehr wenig Petroleumäther, gewöhnlich aber noch alles Benzin, den bei 70—100° destillirenden Theil.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Petroleums werde ich unter *Ol. Petrae Italicum* das Nöthige angeben.

In Deutschland bestehen mehrere grosse Fabriken, welche sich die Darstellung von Destillaten aus dem rohen Petroleum zur Aufgabe gestellt haben. Die chemische Fabrik Eisenbüttel bei Braunschweig bringt folgende Destillate in den Handel: Destillat zwischen 40 und 70° als Petroläther, Destillat zwischen 70 und 90° als Gasoline (Canadol), Destillat zwischen 80 und 110° als Benzin, Destillat zwischen 80 und 120° als Ligroïne, Destillat zwischen 120 und 170° als Putzöl. Die Fabrik von DE HAEN in List vor Hannover macht folgende Angaben:

1. Petroleumäther. Destillat bei 45—60° C. Spec. Gew. 0,660 bei 15° C.
2. Petroleumäther II. oder Gasoline. Destillat bei 60—70° C. Spec. Gew. 0,665.
3. Petroleumbenzin (geruchfreies Fleckwasser Ia). Destillat bei 70—120° C. Spec. Gew. 0,685—0,690.
4. Putzöl (oder Terpenthinölsurrogat). Direct mit gespanntem Wasserdampf destillirt. Spec. Gew. 0,740—0,745.
5. Als Rückstand der Destillation bleibt Brennpetroleum von 0,800—0,810 spec. Gew.

Die Temperaturen, bei welchen vorstehend angegebene Destillate gesammelt werden, gelten nur für die Destillation grosser Massen Petroleum, denn bei der Destillation im Kleinen ergeben sich ganz andere Resultate, aus welchen die Folgerung zu ziehen ist, dass die Dämpfe des destillirenden Theils die Dämpfe von schwerer flüchtigen Theilen auflösen und mit sich fortführen. Wenn man nach ED. KISSEL 100 CC. bis zu 60° C. überdestillirten Petroläther einer fractionirten Destillation unterwirft, so sammelt man z. B.

bis 50° C.	33 CC.	von 70—80° C.	16 CC.
von 50—60° C.	16 „	„ 80—90° C.	10 „
„ 60—70° C.	14 „	über 90° C.	11 „

Die oben angegebenen spec. Gewichte der Destillate können nicht als zutreffend angesehen werden, denn wenn man die gekaufte Waare auf ihre Eigenschwere untersucht, so findet man immer ein mehr oder weniger schwereres Gewicht. Zur Bestimmung desselben für den Petroläther der Pharmakopöe wurden zwei Petroläther aus verschiedenen Fabriken gewogen und das eine Mal zu 0,672, das andere Mal zu 0,674 bei 15° gefunden.

Reinigung des Petroläthers. Ist das Petrolätherdestillat von unangenehmem Geruche, so wird es einer Reinigung unterworfen, die darin besteht, dass man es erst mit conc. Schwefelsäure, dann mit etwas Aetznatronlauge durchschüttelt und wiederum einer fractionirten Destillation unterwirft.

Eigenschaften des Petroläthers. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Petroläthers hat die Pharmakopöe angegeben. Ihnen wäre noch hinzuzufügen, dass der Petroläther an der Luft Sauerstoff aufnimmt und damit die Entstehung von Substanzen zulässt, welche einen höheren Siedepunkt und ein höheres spec. Gewicht haben, welche auch die Ursache sind, dass ein alter Petroläther beim Abdunsten auf Papier einen Fettfleck hinterlässt, welcher im Laufe einer halben bis ganzen Stunde nicht verschwindet. Will man den Petroläther in der Analyse verwenden, so muss man ihn zu diesem Zwecke vorher rectificiren und den bis zu 65° übergehenden Theil sammeln.

Prüfung des Petroläthers. Die Pharmakopöe hatte nur den Petroläther im Auge, welcher als äusserliches Medicament zur Anwendung gelangt. Sie fordert daher, dass einzelne Tropfen auf die Handfläche gegossen sich schnell verflüchtigen, ohne einen Geruch zu hinterlassen. Ein Geruch würde eine mangelhafte Reinigung des Destillats mit Schwefelsäure und Natronlauge bekunden. Von einem nach dem Verdunsten auf dem Papier hinterbleibenden Fettfleck erwähnt sie nichts, weil sich eben diese Eigenschaft nach längerer Aufbewahrung stets einstellt, ohne dass der Petroläther dadurch zur Verwendung als Einreibung ungeeignet wird. Das spec. Gewicht ist zu 0,670—0,675 angegeben und entspricht dem spec. Gewichte eines Petroläthers, welcher einige Zeit aufbewahrt worden ist. Ein frisch rectificirter Petroläther zeigt gewöhnlich ein spec. Gewicht von circa 0,665. Nach einigen Wochen der Aufbewahrung findet man aber dieses Gewicht schon um 0,005 und mehr vermehrt. Zur Sicherheit, dass der Petroläther ein Destillat aus Petroleum ist, lässt die Pharmakopöe denselben mit einem Viertelvolum weingeistigem Aetzammon und Silbernitrat einige Augenblicke kochen. Zu dem Versuche genügen circa 6 CC. Petroläther, 1,5 CC. weingeistiges Aetzammon *(Liquor Dzondii)* und einige Tropfen Silbernitratlösung, welche man in einen weiten, möglichst langen Probircylinder giebt, durchschüttelt und dann mit der Vorsicht erhitzt, dass bei schräg gehaltenem Cylinder der Petrolätherdampf von der Flamme entfernt abfliesst. Die Destillate aus den Flüssigkeiten, welche durch trockene Destillation aus Steinkohlen, Braunkohlen, Torf etc. gewonnen werden, enthalten gewöhnlich Schwefel oder solche Substanzen, welche Silber schwärzen oder reduciren.

Aufbewahrung des Petroläthers. Da sich Petroläther an der Luft begierig oxydirt, er auch leicht entzündlich ist, so liegt es nahe, dass er in gut verstopften Gefässen unter denselben Vorsichtsmaasregeln wie der Aether (S. 190) an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muss. Starke Glasflaschen von circa 0,5 Liter Capacität, mit gutem Korkstopfen geschlossen (Glasstopfen sind hier ganz unpassend, da sie weniger dicht schliessen) und an ihrer Oeffnung mit Abgussrand versehen, werden hier den Zweck als Vorrathsgefässe am besten erfüllen. Ist es gefordert, bei Licht einzufassen oder abzuwägen, so vergesse man nicht, dies vom Lichte möglichst entfernt vorzunehmen. Die Verbrennung eines Gemisches von Petrolätherdampf mit atmosphärischer Luft erfolgt mit einer doppelt so starken Detonation als beim Aether. Man sei also vorsichtig! Für Petroläther ist übrigens ein Vorrathsgefäss aus Weissblech zulässig, sogar zu empfehlen.

Anwendung. Der Petroläther wurde vom Professor WUNDERLICH in Leipzig zuerst als äusserliches Mittel gegen rheumatische Leiden, von SIMPSON als locales Anaestheticum angewendet. Dass die Anwendung des Petroläthers nie in einem Zimmer, wo Licht brennt, zulässig ist, vergesse man nicht, dem Patienten oder dessen Umgebung einzuschärfen.

Den Petroläther giebt man, da er sich in der Wärme stark ausdehnt, in starkwandigen und nur bis zu 8/10 des Rauminhalts gefüllten Flaschen ab.

Aethylenum chloratum.

Aethylénchlorid. Elaylchlorid. Aethylēnum chlorātum.
Elaÿle chlorāta. Elaylum chlorātum. Liquor Hollandĭcus.
Liqueur des Hollandais. Chlorure d'éthylène. Chlorur élaylique.
Dutch liquid.

Eine klare, nach Chloroform riechende Flüssigkeit von 1,270 specifischem Gewicht, welche bei einer Wärme von 85° siedet, kaum in Wasser, leicht in Weingeist, sowie auch in Aether löslich ist.

Destillirtes Wasser, welches damit geschüttelt worden ist, darf blaues Reagenspapier nicht verändern, noch durch Silbernitrat getrübt werden.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Geschichtliches.

Das Aethylen, dessen Verbindung mit Chlor das Aethylenchlorid darstellt, wurde im Jahre 1795 von vier Holländischen Chemikern, Deiman, Päts van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt und dargestellt. Dieselben Chemiker fanden, dass Chlorgas sich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes mit Aethylengas zu einer ölartigen (mit Wasser nicht mischbaren) Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, verdichtet. Daher gaben sie dem Aethylengase den Namen ölbildendes Gas und dem Aethylenchlorid den Namen Oel des ölbildenden Gases, welche Flüssigkeit von den Chemikern anderer Länder wiederum „Holländische Flüssigkeit", *Liquor Hollandicus*, genannt wurde. Das Aethylengas (C^4H^4 oder C_2H_4) hat je nach den Anschauungen der theoretischen Chemie verschiedene Namen erhalten, wie Kohlenwasserstoff im Minimum des Wasserstoffs, Einfach-Kohlenwasserstoff, Vinylwasserstoff, Elayl, Aethylen, und das Chlorid dieses Kohlenwasserstoffs ($C^4H^4Cl^2$ oder $C_2H_4Cl_2$) die Namen Elaylchlorür, Elaylchlorid, Chlorelayl, Chlorätherin, Chloräthylen, Chloräther.

Dr. Nunneley in Leeds rühmte im Jahre 1849 das Aethylenchlorid zuerst als Anaestheticum. Von Simpson und Aran wurde es später für diese Anwendung näher geprüft.

Darstellung des Aethylenchlorids.

Die Darstellung des Aethylenchlorids besteht einfach in der Durchmischung von Aethylengas mit feuchtem Chlorgase, Waschen der gesammelten Flüssigkeit mit Wasser, Entwässern derselben und Reinigung durch Destillation.

Aethylengas erzeugt man am ergiebigsten durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Th. 85—90proc. Weingeist und 4 Th. Englischer Schwefelsäure in einem gläsernen Kolben (*A*), der damit nur zur Hälfte angefüllt und mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsrohr versehen ist. Da gegen das Ende der Operation gewöhnlich ein starkes Schäumen eintritt, so empfiehlt Wöhler dem Gemisch so viel gewaschenen trocknen grosskörnigen Kiessand zuzusetzen, dass aus der ganzen Mischung eine kaum flüssige Masse entsteht. 100 Gm. Weingeist geben 20—23 Liter Aethylengas. Da das Aethylengas anfangs kleine Mengen Weingeist, dann aber auch Schwefligsäuregas begleiten, so ist der Apparat in der Weise zu construiren, dass das Gas zuächst in ein leeres, zweimal tubulirtes Glasgefäss (*B*) eintritt, um hier den Weingeistdampf zu verdichten,

und aus diesem Gefässe in eine dreifach tubulirte, mit Sicherheitsrohr versehene und mit dünner Aetzalkalilauge zur Hälfte gefüllte Flasche (*C*) übertritt, wo das Aethylengas von der begleitenden Schwefligsäure befreit wird. Dann lässt sich das Aethylengas in verschiedener Weise chloridiren und in Aethylenchlorid verwandeln. Man leitet z. B. das aus der Flasche *C* austretende Gas in eine Chlor entwickelnde Mischung (2 Braunstein, 3 Kochsalz, 5 Wasser, 5 Schwefelsäure oder aus Kalibichromat und concentrirter Salzsäure bestehend). Das Gefäss mit der Chlormischung (*D*) steht in einem Sandbade und ist mittelst Gasleitungsrohr mit einer leeren, zweimal tubulirten Flasche (*E*) und diese leere Flasche mit einer offenen mit Kalkmilch halbgefüllten Flasche (*F*), welche letztere das etwa frei werdende Chlorgas aufnimmt und für die Umgebung unschädlich macht, verbunden. Sobald die Aethylengasentwickelung beendigt ist, erhitzt man den Kolben (*D*) mit der Chlormischung, um das gebildete Aethylenchlorid in die leere Flasche *E*, welche man kühl hält, überzudestilliren. Das Destillat wird zuerst mit etwas alkalisch gemachtem Wasser durchschüttelt, abgehoben, dann mit concentrirter Schwefelsäure so oft durchschüttelt, als diese noch geschwärzt wird, und nun aus dem Wasserbade rectificirt. Das Gasleitungsrohr, durch welches das Aethylengas in die Chlormischung eintritt, darf in diese letztere nur 1 — 1,5 Centimeter tief eintauchen. Die Chlormischung muss im Laufe der Operation später sanft erwärmt werden, um die Chlorentwickelung im Gange zu erhalten. Man kann auch das Aethylengas statt in die Chlormischung in eine Antimonchlorürlösung, in welche gleichzeitig Chlorgas eingeleitet wird, eintreten lassen, dann nach Beendigung der Aethylengasentwickelung mit der Chloreinleitung abbrechen und das gebildete Aethylenchlorid abdestilliren. Der Apparat bleibt in diesem Falle derselbe, nur communicirt der Chlor entwickelnde Apparat mit dem Gefässe mit dem Antimonchlorür. Directes Sonnenlicht vermeidet man, da dann das Aethylenchlorid mit Chlor im Contact höhere Chlorverbindungen eingeht.

Theorie der Aethylenchloriddarstellung.

Das Aethylengas (ein giftiges, nicht athembares Gas) gehört zu den **Alkoholenen**, welche durch Entziehung von Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, aus den verschiedenen Alkoholen entstehen. Es entstehen auf diese Weise aus dem

Methylalkohol ($C^2 H^4 O^2$ oder $C H_4 O$) das Methylen ($C^2 H^2$ oder $C H_2$)
Aethylalkohol ($C^4 H^6 O^2$ oder $C_2H_6 O$) das Aethylen ($C^4 H^4$ oder C_2H_4)
Propylalkohol ($C^6 H^8 O^2$ oder $C_3H_8 O$) das Propylen ($C^6 H^6$ oder C_3H_6)
Butylalkohol ($C^8 H^{10} O^2$ oder $C_4H_{10}O$) das Butylen ($C^8 H^8$ oder C_4H_8)
Amylalkohol ($C^{10}H^{12}O^2$ oder $C_5H_{12}O$) das Amylen ($C^{10}H^{10}$ oder C_5H_{10})

Beim Erhitzen des Gemisches von Weingeist (Aethylalkohol) mit concentr. Schwefelsäure im Ueberschuss werden dem Weingeist die Elementarbestandtheile des Wassers entzogen und es entsteht Aethylengas

Weingeist	Wasser	Aethylen

$$C^4H^6O^2 - 2HO = C^4H^4$$

Aethylalkohol	Wasser	Aethylen

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4$$

Dieser Process findet auch bei Einwirkung anderer wasserentziehender Substanzen auf Weingeist statt, z. B. beim Erhitzen mit entwässertem Chlorzink oder gepulvertem Borsäureanhydrid. Aethylengas entsteht ferner beim Erhitzen von Aether mit conc. Schwefelsäure, beim Durchleiten von Weingeist oder Aetherdampf durch glühende Thonröhren oder glühende Bimsteinstücke. Es ist ferner zu 10 — 15 Volumprocenten ein Bestandtheil des Leuchtgases. Bei der Darstellung der Mischung aus Weingeist und Schwefelsäure ist der Process übrigens

nicht so einfach, denn es entwickeln sich neben Aethylen auch Kohlensäure, Schwefligsäure, Aetherdampf. Das Aethylen tritt mit dem Chlor direct zu Aethylenchlorid ($C^4H^4Cl^2$ oder $C_2H_4Cl_2$) zusammen. Beim gleichzeitigen Einleiten von Chlorgas und Aethylengas in Chlorantimon oder Antimonchlorid ($SbCl^3$) wird dieses in Perchlorid ($SbCl^5$) verwandelt, welches das aufgenommene Chlor sofort an das Aethylen überträgt und wieder in gewöhnliches Chlorid ($SbCl^3$) zurückgeht, um denselben Wandlungsprocess aufs Neue zu durchlaufen.

Eigenschaften des Aethylenchlorids.

Das Aethylenchlorid bildet eine neutrale, farblose, chloroformähnlich süsslich schmeckende und chloroformähnlich riechende, in Wasser fast unlösliche, mit Aether, Weingeist, Chloroform leicht mischbare, völlig flüchtige, bei 85° siedende Flüssigkeit mit einem spec. Gewichte von 1,271 bei 0° oder von 1,253—1,254 bei 15°, 1,252 bei 17,5°. Die Angabe der Pharmakopöe in Betreff des specif. Gewichtes ist eine irrthümliche und also abzuändern. Das Aethylenchlorid ist entzündlich und verbrennt mit grüner russender Flamme unter Ausstossung von Chlorwasserstoffgas. Mit einer Schicht Wasser bedeckt und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt nimmt es die elementaren Bestandtheile des Wassers auf und bildet Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Essigäther. Mit weingeistiger Kalilösung gelind erwärmt, zersetzt es sich allmählig unter Abscheidung von Chlorkalium und gasförmigem Chloräthylen oder Chlorelayl $\left(\begin{matrix}C_2H_3 \\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigr)$.

Prüfung des Aethylenchlorids.

Die Pharmakopöe lässt das Aethylenchlorid nur auf einen Gehalt von Chlorwasserstoff prüfen, der entweder aus einer sorglosen Darstellung oder einer Zersetzung durch directes Sonnenlicht entstanden sein kann.

Eine weitere Prüfung besteht darin, dass es mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt diese nicht bräunen darf. Da es mit Chloroform oder Aethylidenchlorid versetzt oder verwechselt sein kann, so ist für die Prüfung die Bestimmung des spec. Gewichts ein wesentlicher Gegenstand (Chloroform ist = 1,495—1,498, Aethylidenchlorid = 1,182—1,183 bei 15°). Identitätsreactionen sind, dass es mit etwas Weingeist gemischt und mit kalischer Kupferlösung (vergl. unter Reagentien) einige Minuten gekocht nicht rothes Kupferoxydul abscheidet (zum Unterschiede von Chloroform), dass ferner ein Stück Natrium in das Aethylenchlorid geworfen nach gelinder Anwärmung unter starker Gasentwicklung sich aufbläht (zum Unterschiede vom Aethylidenchlorid).

Anwendung d. Aethylenchlorids.

Es wird als locales Anaestheticum gebraucht, doch steht es hier dem Chloroform und Aether sehr nach. Als Dampf inhalirt bewirkt es dauernde und gefahrlose Anaesthesie, aber eine starke Reizung des Rachens. Es wird unverändert oder mit Oel oder Fett gemischt äusserlich (bei Gelenkrheumatismus) applicirt. Innerlich giebt man es unter denselben Umständen wie das Chloroform.

Aethylidenchlorid.

Aethylidenchlorid, Chloräthyliden, *Aethylidenum chloratum vel bichloratum* ($C^4H^4Cl^2$ oder $C_2H_4Cl_2$), eine dem Aethylenchlorid isomere und dem Chloroform sehr ähnliche Flüssigkeit, wurde in neuerer Zeit als ein gefahrloses Anaestheticum gerühmt, dessen Anwendung jedoch dieselbe Vorsicht wie die des Chloroforms bedingt. Es entsteht aus der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Aldehyd, indem unter gegenseitiger Zersetzung Phosphoroxychlorid und Aethylidenchlorid hervorgehen. Letzteres ist ein Aldehyd, in welchem die Stelle des Sauerstoffs eine äquivalente Menge Chlor einnimmt.

Aldehyd		Phosphorperchlorid		Phosphoroxychlorid		Aethylidenchlorid
C_2H_4O	und	PCl_5	geben	PCl_3O	und	$C_2H_4Cl_2$

Zur Darstellung des Aethylidenchlorids setzt man Aldehyd allmählig zu Phosphorperchlorid, welches sich in einer Retorte befindet, welche in sehr kaltem Wasser steht. Durch vorsichtige Destillation aus dem Wasserbade wird das Aethylidenchlorid vom Phosphoroxychlorid gesondert und wie das Chloroform behandelt und gereinigt.

Das Aethylidenchlorid bildet eine dem Chloroform sehr ähnliche Flüssigkeit, welche aber bei 58—59° siedet und ein specifisches Gewicht von 1,182—1,183 bei 15° hat.

Aloë.

Aloë. Alŏë Capensis. Aloë lucĭda. *Aloës.*

Aloë spicata Thunberg und andere Species der Gattung **Aloë.**

Sie bildet undurchsichtige, dunkelgrünlichbraune, am Rande blassbraun oder kastanienbraun durchscheinende, auf dem Bruche muschlige und wie Glas glänzende Massen; angehaucht ist sie von etwas widrigem eigenthümlichen Geruch; ihr Geschmack ist sehr bitter; sie giebt ein grüngelbes Pulver. Kaltes Wasser löst sie theilweise unter Zurücklassung eines weichen Harzes; mit heissem Wasser giebt sie eine trübe, mit Weingeist eine fast klare Lösung.

Aloë spicata Thunberg.
„ **purpurascens** Haworth.
„ **perfoliata** Thunberg.
„ **mitraeformis** Lamarck.
„ **arborescens** Miller.
„ **ferox** Lamarck.
„ **Africana** Miller.
„ **plicatilis** Miller.
„ **Lingua** Miller.

} Kap der guten Hoffnung.

„ **Indica** Royle.
„ **vulgaris** Lamarck. Ostindien und Berberei, cultivirt in Westindien und Sicilien.
„ **Socotrina** Lamarck. Auf der Insel Socotora und an der Ostküste Afrika's.

Fam. **Asphodeleae** Jussieu. Sexualsyst. **Hexandria Monogynia** L.

Geschichtliches. Die Aloë scheint seit undenklichen Zeiten medicinische Verwendung gefunden zu haben. Von Alexander dem Grossen (333 vor Chr.) wird gesagt, dass er Griechische Männer nach der Insel Socotora, einer Insel an der östlichen Spitze Afrika's geschickt habe, um die Cultur der Aloë zu unterstützen. Dioskorides und Plinius erwähnen die Aloë, unterscheiden mehrere Sorten und wissen von Verfälschungen der Aloë. Seit der christlichen Zeitrechnung ist die Aloë eines

der gebrauchtesten Arzneimittel gewesen. ALEXANDER TRALLIANUS, Arzt zu Tralles in Lydien, später in Rom (555), bereitete bereits ein wässriges Aloëextract.

Unter der von der Bibel erwähnten Aloë ist jedenfalls das auch später mit Aloë bezeichnete und als Kau- und Räuchermittel benutzte harzreiche Aloëholz, *Lignum Aloës s. Agallochi*, das Holz von *Aquillaria Agallocha* ROXBURGH, einem in Cochinchina, Assam etc. einheimischen Baume, anzunehmen. Beim Erhitzen verbreitet dieses Holz einen sehr lieblichen animeartigen Geruch.

Das Wort Aloë soll von dem Syrischen Alwai abstammen.

Vorkommen und Gewinnung.

Die oben mit Namen aufgeführten Aloëarten sind theits strauch-, theils baumartige Gewächse mit grossen schwertförmigen, sehr saftigen Blättern, welche letztere unter ihrer grünen lederartigen Epidermis ein mit farblosem bitterem Safte gefülltes Parenchym, in ihrer Mitte aber ein dickes schleimiges geschmackloses, mit eiweisshaltigem Saft gefülltes Mark enthalten. Der bittere farblose Saft jenes Parenchyms liefert eingetrocknet die Aloë.

Die Art der Gewinnung der Aloë ist eine sehr verschiedene und existiren darüber eine Menge Nachrichten, von denen manche den wirklichen Thatbestand wahrscheinlich nicht wiedergeben, wie z. B. die Gewinnung der Aloë aus dem Safte der Blätter, welcher aus Verwundungen ausfliesst und an der Sonne trocknet. Im Allgemeinen mag die Gewinnung darin bestehen, dass man die Epidermis mit Messern vielmals einschneidet und zerschlitzt, dann die Blätter in warmes Wasser stellt und extrahirt, den Auszug zur Coagulirung des Eiweisses aufkocht, colirt und die Golatur theils an der Luft, theils über Feuer abdampft und austrocknet.

Viele Aloësorten des Handels mögen ihre Verschiedenheit mehr den Bereitungsarten als ihrer Abstammung verdanken.

Man unterscheidet im Handel gewöhnlich 2 Hauptarten Aloë.

Aloësorten.

I. Durchsichtige Aloëarten. Dieselben sind in dünnen Schichten durchscheinend oder durchsichtig. (Sie enthalten Aloëtin, amorphes Aloïn). Der Geruch ist safran- oder myrrhenartig, der Geschmack widerlich bitter. Unterarten sind:

1. Die Capaloë, glänzende Aloë, *Aloë Capensis*, *Aloë lucĭda.* Sie kommt vom Cap der guten Hoffnung. Die Mutterpflanzen sind *Aloë spicāta*, — *arborēscens*, — *Lingŭa.* Diese Aloë ist die gebräuchlichste und beste Handelswaare in Europa und von unserer Pharmakopöe recipirt.

Die Capaloë ist dunkelbraun und im reflectirten Lichte grünlich schwarz. Sie besteht aus unförmlichen Stücken mit splittrigem glasglänzenden muschligen Bruche, ist an den Kanten röthlichbraun durchscheinend und giebt ein gummiguttgelbes Pulver mit einem schwachen Stich ins Grünliche.

2. Sokotrinische Aloë, *Aloë Socotŏrīna* oder *Sucotrīna.* Diese kommt von der Insel Sokotŏra am Eingange des Arabischen Meerbusens, von Zanzebar und Melinda. Sie kommt nur selten auf den Europäischen Markt. Diese Sorte unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch eine braunrothe oder granatrothe Farbe. Sie giebt ein goldgelbes Pulver. Flüssige Sokotrinische Aloë bildet eine teigige granatrothe Masse, die Aloïnkrystalle enthält

II. Undurchsichtige Aloëarten. Diese haben einen wenig glänzenden oder matten Bruch, an den Kanten kaum durchscheinend. (Sie enthalten Aloin in Krystallen.) Der Geruch ist eigenthümlich safran- oder myrrhenartig. Der Geschmack etwas widerlich und sehr bitter. Unterarten sind:

1. Leberaloë (Ostindische Aloë), *Aloë hepatica*, so benannt wegen ihrer Leberfarbe. Mutterpflanzen sind *Aloë vulgaris*, *A. perfoliata.* Sie kam früher

aus Griechenland, jetzt wird sie aus Bombay und Arabien gebracht und meist in England verbraucht. Sie bildet unregelmässige leberbraune Massen, mit wenig oder matt glänzendem Bruche und eigenthümlich schwarzbraunen Streifen. Sie giebt ein rhabarbergelbes Pulver.

2. Barbados-Aloë, *Aloë Barbadensis*, kommt von Barbados und Jamaika. Sie ist dichter, härter, auf dem Bruche matter, ohne die schwarzbraunen Streifen wie bei der Leberaloë, und gemeinlich dunkler an Farbe.

3. Curaçao-Aloë, *Aloë Curassavica*, kommt von der Insel Curaçao. Sie ist aussen pechschwarz, im Bruche dunkelbraun und muschlig und von widerlichem Geruch.

4. *Aloë de Mecca* und *Aegyptiaca* gehören zu der Leberaloëart.

III. Rossaloë, *Aloë caballīna*, nennt man jede schmutzige unreine Aloë in schwärzlichen Massen, oft von empyreumatischem Geruche. Viel dieser Sorte kommt von den südlichen Küsten Spaniens. Die Rossaloë ist als schlechteste Sorte immer zu verwerfen. Sie wurde früher in der Veterinärpraxis gebraucht.

Es tauchen nicht selten neue Aloësorten auf dem Handelsmarkt auf, von verschiedener Beschaffenheit und mit verschiedenen Namen, verschwinden aber auch ebenso bald, weil sie sich selten einer guten Capaloë aequivalent zeigen. Im Einkauf verdient stets die harte Cap-Aloë den Vorzug. Weiche Sorten, deren Stücke beim Liegen leicht ineinander fliessen, sind für den Pharmaceuten lästig.

Die Leberaloë wird mit Unrecht von Vielen als die beste Aloësorte geschätzt, ihr Werth scheint nur in dem höheren Einkaufspreise zu liegen.

Prüfung der Aloë.

Prüfung der Aloë. Gute Aloë besteht durchschnittlich aus circa 55 Proc. Extractivstoff und Aloëbitter (Aloïn) und 35 Proc. Harz, 5 Eiweissstoff, Feuchtigkeit. Das Harz bleibt beim Auflösen der Aloë in der 10fachen Menge kaltem Wasser ungelöst zurück. Die Aloë giebt mit 3 Th. heissem Wasser eine klare dunkele Auflösung, die beim Erkalten einen Theil des Harzes fallen lässt. In schwachem und starkem Weingeist ist sie klar und völlig löslich. Die weingeistige Lösung wird mit der Zeit dunkler. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist Aloë völlig unlöslich.

Schroff hält es für das beste Zeichen einer guten Aloë, gepulvert und mit wenig Wasser befeuchtet, unter dem Mikroskop betrachtet, rasch zu grossen runden Bläschen, die in einer gelben Flüssigkeit schwimmen, nach Zusatz von mehr Wasser in kleine rundliche amorphe Massen zu zerfallen und zu harzartigen Conglomeraten zusammenzuballen. Rücksicht auf die Aloinkrystalle ist hierbei nicht genommen.

Das Aloïn ($C^{34}H^{18}O^{14}$ oder $C_{17}H_{18}O_7$) ist eine blassschwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche, neutrale Substanz, die in Prismen krystallisirt, und wovon die Aloësorten, welche an der Sonne eingetrocknet sind, in Menge enthalten. In den durch künstliche Wärme eingetrockneten Sorten befindet es sich im amorphen Zustande, in welchem es von Robiquet Aloëtin genannt ist. Es ist von anfangs süsslichem, später intensiv bitterem Geschmacke.

Beim Behandeln der Aloë mit Salpetersäure entstehen nach Schunck und Mulder Aloëtinsäure und Chrysaminsäure. Man dampft 1 Th. Aloë mit 8—10 Th. starker Salpetersäure bei sehr gelinder Wärme ein, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet, aus jenen beiden Säuren bestehend. Man sammelt dieses Pulver und zieht daraus die Aloëtinsäure mit kochendem starkem Weingeist aus. Diese Säure bildet ein orangefarbenes krystallinisches Pulver, wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist löslich. Von Aetzalkalilösung wird sie mit rother, von Aetzammon mit violetter Farbe gelöst. Die Chrysaminsäure bildet ein gelbes amorphes ober krystallinisches Pulver, welches beim schnellen Erhitzen unter Ausstossung gelber Dämpfe verpufft, sich in kochendem Wasser

mit purpurrother Farbe, in Aetzalkalilauge aber unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe löst. Die Alkalisalze der Chrysaminsäure bilden Krystalle mit goldgrünem Metallglanz. Das Barytsalz ist zinnoberroth und in Wasser unlöslich. Aloëtinsäure = $C_7H_2(NO_2)_2O$, Chrysaminsäure = $C_7H_2(NO_2)_2O_2$.

Wird nach Hlasiwetz wässrige Aloëlösung längere Zeit (1 Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht Paracumarsäure ($C_9H_8O_3$). Durch Ausschütteln der erkalteten filtrirten Flüssigkeit mit Aether, Verdunsten der Aetherlösung, Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist stellt man diese Säure rein dar. Ihre verdünnte weingeistige Lösung giebt mit bis zur Farblosigkeit verdünnter Eisenchloridlösung eine dunkelgoldbraune Färbung.

Beim Schmelzen der Aloë mit Kalihydrat entsteht neben Orcin Paraoxybenzoësäure.

Verunreinigungen und Verfälschungen. Schiffspech und auch andere Pechsorten, erdige Stoffe, gebranntes Elfenbein etc. bleiben bei der Lösung von 10 Th. Aloë in 100 Th. Wasser, das 5 Th. Natroncarbonat enthält, ungelöst. Gummige Substanzen werden vom Weingeist nicht gelöst.

Aufbewahrung der Aloë.

Aufbewahrung. Die Aloë wird an einem trocknen Orten (Materialkammer) in Kästen oder Steingefässen aufbewahrt. Häufig laufen die Aloëstücke zu einer Masse zusammen, die sich nur mit vieler Mühe herausmeisseln lässt, wobei auch der Bestand des Gefässes in Gefahr kommt. In diesem Falle stellt man den Kasten oder Topf an einen warmen Ort (50° C.). Die Aloë wird weich wie ein Extrakt und lässt sich leicht ausstechen. Man bringt sie alsbald in eine porcellanene Schale und trocknet sie vollständig aus, sticht sie noch warm aus und hebt die erkalteten Stücke über einer Schicht kleiner Aetzkalkstückchen auf. Auch die gepulverte Aloë, über Aetzkalk aufbewahrt, backt nicht zusammen.

Anwendung.

Anwendung. In kleinen Gaben (zu 0,02—0,06 Gm.) giebt man die Aloë als tonisches, in Gaben von 0,06—0,3 Gm. als gelind eröffnendes Mittel, in grösseren Gaben als Drasticum. Man giebt sie bei Hartleibigkeit, Stuhlverhaltung und wegen ihrer erregenden Wirkung auf die Blutgefässe des Unterleibes, um Hämorrhoiden fliessend zu machen, als Emmenagogum, bei Congestionen nach Gehirn, Herz, Lungen. Aeusserlich findet sie in Klystiren, Augenpulvern, Augensalben, Pflastern, in Auflösung bei Brandwunden etc. Anwendung. In der Veterinairpraxis gilt sie als das beste Laxirmittel für die grösseren Hausthiere (15,0—30,0), und in weingeistiger Lösung als Wundmittel. Das gemeine Volk braucht die Aloë als Laxirmittel, selbst als Fiebermittel, indem es dieselbe in grösseren oder kleineren Massen in Brandwein gelöst trinkt. Kindern und Frauen kann dadurch viel Schaden geschehen, überhaupt ruft sie Haemorrhoiden hervor, wenn eine Disposition dazu vorhanden ist. Die Apotheker sind zu tadeln, wenn sie für wenig Geld grosse Mengen Aloë zum Gebrauch für Menschen abgeben, was ich häufig gefunden habe. Sie könnten sehr wohl für den Gebrauch bei Menschen eine sogenannte gereinigte Aloë und geformt in kleinen Portionen also theuerer verkaufen. Als Drasticum wirkt die Aloë in Dosen von 1,0 Gm. ebenso stark wie in einer Dosis von 3,0 Gm. Uebrigens ist Aloë ein Emmenagogum, was gesetzlich nicht ohne Recept abgegeben werden dürfte.

Alumen.

Alaun. Alūmen. Sulfas aluminico-kalicus cum aqua.
Alun blanc. Crude alum.

Der Alaun bildet mehr oder weniger durchsichtige, farblose, octaëdrische, harte, etwas verwitternde, in ungefähr funfzehn Theilen kaltem Wasser, in gleichviel kochendem Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Krystalle.

Die wässrige Lösung ist von saurer Reaction und soll sich durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändern. Die verdünnte Alaunlösung darf auf Zusatz von Ferrocyankalium nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eine bläuliche Farbe annehmen. Alaun mit Aetznatronlauge erhitzt darf kein Ammon entwickeln, und der anfangs entstandene Niederschlag muss sich in einem Ueberschuss der Aetznatronlauge wieder vollständig lösen, welche Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium sich kaum trüben darf.

Geschichtliches. Den natürlichen Alaun kannte man schon vor CHRISTUS, und scheint man ihn zum Färben und auch als Medicament benutzt zu haben. PLINIUS erwähnt in seiner *historia naturalis* (lib. 35, cap. 52) mehrere Arten des *alumen*, welche zum dunkleren und helleren Färben der Wolle Anwendung fanden und sich wahrscheinlich durch einen grösseren oder geringeren Eisengehalt unterschieden, wenn nicht eine Verwechselung mit Eisenvitriol anzunehmen ist. Er erwähnt auch ein *alumen liquidum* und *alumen spissum*, welche mit dem Safte der Galläpfel eine schwarze Farbe gegeben hätten. Mit Stypteria (στυπτηρία) scheint DIOSCORIDES, ein Griechischer Arzt zu NERO's Zeit, Alaun bezeichnet zu haben. GEBER im 8. Jahrhundert kannte den Alaun und beschrieb auch das Brennen desselben. Im 13. Jahrhundert hatte die Alaunfabrikation bereits eine grosse Verbreitung gefunden, denn die Alaunwerke zu Rocca in Syrien (Edessa in Mesopotamien) versendeten ihre Waare weit und breit, und in Italien gab es schon 1190 auf Ischia (spr. iskĭa), 1250 zu Agnano (spr. anjano) Alaunsiedereien. Wie es scheint, waren es Italiener, welche zu Foja nova bei Smyrna und an anderen Orten Kleinasiens Alaunwerke angelegt hatten. Um das Jahr 1458 errichtete GIOVANNI DE CASTRO, welcher zur Zeit der Eroberung von Constantinopel hier einen Zeug- und Farbenhandel trieb, in Civita-Vecchia zu Tolfa im Kirchenstaate ein Alaunwerk, was heute noch besteht. Dieser Mann hatte in den Gegenden, wo in Kleinasien Alaunwerke betrieben wurden, die Stechpalme *(Ilex aquifolium)* angetroffen, welche er zu Tolfa bei seiner Rückkehr nach Italien in üppigster Vegetation antraf. Nach seinem Dafürhalten musste sich auch hier eine für diese Pflanze gedeihliche Erde finden, aus welcher sich Alaun fabriciren lasse. Er hatte sich nicht geirrt, obgleich die Stechpalme auch auf einem Boden fortkommt, der nicht alaunhaltig ist. Papst PIUS II. riss die Italienischen Alaunwerke an sich und verhinderte die Anlage von Alaunwerken durch Andere, um die Alaunfabrikation für sich zu monopolisiren, er belegte sogar — in seiner Unfehlbarkeit — jeden mit dem Bann, der von den Türken oder Mauren Alaun kaufte. Deutschland machte dem Papst einen Strich durch die Rechnung und es entstanden hier mehrere Alaunwerke, wie z. B. zu Schwemsal bei Düben. Bedeutende Alaunwerke

in Deutschland sind aussser dem zuletzt genannten zu Muskau, Commotau, Friesdorf bei Bonn, vordem auch zu Freienwalde (Mark Brandenburg).

PARACELSUS war der erste, welcher die Vitriole von dem Alaun unterschied und in den Vitriolen ein Metalloxyd, in dem Alaun eine Erde als Base angab. Die erdige Base des Alauns hielt man gemeinlich für Kalkerde, bis sie 1754 von MARGGRAF als eine besondere Erde erkannt wurde, jedoch waren es CHAPTAL und VAUQUELIN, welche 1797 den Alaun als ein Doppelsalz aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali bestehend erkannten.

Bis vor wenigen Jahren noch war der Alaun des Handels meist ammonhaltig, sogenannter Französischer Alaun, d. h. er enthielt an Stelle des Kalisulfats grössere oder kleinere Mengen Ammonsulfat, und hielt es recht schwer, einen ammonfreien Kalialaun zu erlangen; seit einigen Jahren, seitdem sich zu Stassfurt eine enorme Kaliproduction entwickelt hat und Kalisalze billiger geworden sind, kommt auch wieder ein ammonfreier Kalialaun in den Handel.

Der Alaun wird im Grossen in Alaunwerken oder Alaunhütten, auch in chemischen Fabriken dargestellt.

Alaunfabrikation.

In den Alaunwerken im nördlichen Deutschland (Schwemsal, Muskau in der Lausitz, Friesdorf und Bleibtreu bei Bonn) verarbeitet man die Alaunerde, Alaunerz, eine Braunkohle, welche kieselsaure Thonerde und Schwefeleisen (Schwefelkies) enthält, so wie auch den Alaunschiefer, der von Erdharz durchdrungen im Uebrigen dieselben Bestandtheile, nur in anderem Verhältnisse, hat. Durch das Verwittern an der Luft wird das Schwefeleisen der Alaunerde zu schwefelsauren Eisensalzen und freier Schwefelsäure oxydirt. FeS^2 (Schwefelkies) und 7 O geben FeO,SO^3 und SO^3. Die freie Schwefelsäure verbindet sich mit der Thonerde, und Kieselsäure (Kieselerde) wird abgeschieden. Der festere Alaunschiefer widersteht der Verwitterung und wird daher zuvor durch Rösten locker gemacht. Man schichtet nämlich Kohlen, Holz und Alaunschiefer übereinander und lässt sie nach dem Anzünden langsam abbrennen. Hierbei entweichen Schwefel und schweflige Säure und im Rückstande bleiben unzersetztes Schwefeleisen, Thonerdesulfat und Eisenoxydsulfat, die noch eine Zeit lang der Verwitterung ausgesetzt werden.

Diese verwitterten Mineralien werden mit Wasser ausgelaugt und die Lösungen in den Rohlaugensümpfen gesammelt, in welchen sich basisches Eisenoxydsulfat, Kalksulfat und andere Unreinigkeiten schlammig absetzen. Die klare Lösung, Rohlauge, die nun hauptsächlich Thonerdesulfat enthält, wird durch Gradiren (in Schwemmsal) oder in bleiernen Pfannen durch Einkochen bis zu einem spec. Gew. von 1,4 concentrirt, und nochmals in mit Blei ausgeschlagene Behälter zum Absetzen von Eisenoxyd, Gyps etc. gebracht, und dann klar in die Mehl- oder Rührkasten abgezapft, wo man der schwefelsauren Thonerdelösung billige kali- und ammonhaltige Salze und Rückstände aus der Schwefelsäure- und aus der Salpetersäurebereitung, Chlorkalium, Laugen aus Seifensiedereien, Aschenlaugen, Ammonsulfat aus den Leuchtgasfabriken, gefaulten Urin etc. zusetzt. Es bilden sich dann Doppelsalze aus Thonerdesulfat und Kali- oder Ammonsulfat, die in Wasser schwerer löslich sind und sich nun als ein krystallinisches Pulver, Alaunmehl, abscheiden. Durch Auflösen und Krystallisation wird das Alaunmehl in grosse Krystalle gebracht. Die Abscheidung des Eisens ist eine Hauptaufgabe bei der Krystallisation, weil diese Verunreinigung den Alaun für die technische Anwendung unbrauchbar macht.

Zu Tolfa bei Civita Vecchia (spr. tschiwita wekkia) und an anderen Orten wird der Alaun aus dem Alaunstein oder Alunit dargestellt. Dieses Mineral enthält die Bestandtheile des Kalialauns und Thonerdehydrats und ist gleichsam ein basischer Alaun ($KaO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3, + 5[Al^2O^3,3HO]$). Es findet sich krystallisirt oder mit Thonerde und Quarz vermischt als derber Alaunstein. Durch Erhitzen in den Kalköfen ähnlichen Flammenöfen verliert die Thonerde ihr Hydratwasser, diese wird dadurch chemisch indifferent gegen die anderen Bestandtheile des Minerals, die durch Auslaugen abgeschieden und zur Krystallisation gebracht werden.

Dieser Alaun ist sehr rein, krystallisirt aber wegen eines geringen Gehalts an basischem Thonerdesulfat in Würfeln. Er kommt als Römischer Alaun in den Handel. Die Laugen aus dem gebrannten Alunit enthalten Eisenalaun, ein Doppelsalz aus Kali-

sulfat und Eisenoxydsulfat. Die gegenwärtige überschüssige Thonerde deplacirt bei der Digestion das Eisenoxyd und der Erfolg ist ein eisenfreier Alaun.

$$\underset{\text{Eisenalaun.}}{KO,SO^3+Fe^2O^3,3SO^3+24HO} \text{ u. } \underset{\text{Thonerde.}}{Al^2O^3} \text{ geb. } \underset{\text{Kalialaun.}}{KO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO} \text{ u. } \underset{\text{Eisenoxyd.}}{Fe^2O^3}$$

$$\underset{\text{Eisenalaun}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \\ Fe_2^{VI} \\ (SO_2'')_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ \\ O_6 \end{matrix}} + 24\,aq. \text{ und } \underset{\text{Aluminiumhydrat}}{\left.\begin{matrix} Al_2^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O^6} \text{ geben } \underset{\text{Alaun (Kaliumaluminium-Doppelsulfat)}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \\ Al_2^{VI} \\ (SO_2'')_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ \\ O_6 \end{matrix}} + 24\,aq. \text{ u. } \underset{\text{Eisenhydrat}}{\left.\begin{matrix} Fe_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6}$$

Man bildet den Römischen oder cubischen Alaun anderwärts dadurch nach, dass man eine bei 45° C. gesättigte Alaunlösung mit soviel Kalicarbonat versetzt, bis ein geringer Niederschlag von basischem Thonerdesulfat entsteht, und nach längerer Digestion der Lösung alles Eisenoxyd abgeschieden ist.

In neuerer Zeit wird auch schon weisser Thon mit konc. Holzaschenlauge zu Ziegeln geformt, gebrannt und dann mit Schwefelsäure behandelt.

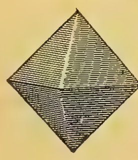
Bei Tschermig in Böhmen gewinnt man einen natürlichen ammonhaltigen Alaun.

Alaunsorten des Handels.

Im Handel kommt meist ein Alaun vor, der neben Kali zugleich Ammon enthält (sogenannter Französischer). In England wird fast nur Ammonalaun erzeugt. Der Römische oder rothe Alaun ist mitunter durch Bestäubung mit Eisenoxyd mehr oder weniger blassröthlich. Diese Alaunsorten finden nur technische Verwendung. Die Pharmakopöe verlangt einen reinen eisenfreien oder doch fast eisenfreien Kalialaun und muss man, um diese Waare zu erlangen, beim Bestellen der Waare ausdrücklich „eisenfreien Kalialaun“ fordern.

Der sogenannte neutrale Alaun kommt nur in der Technik in Anwendung und entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr der empirischen Formel $KO, SO^3 + Al^2\,O^3, 2\,SO^3$. Er bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Eigenschaften des Alauns.



Octaëder.

Der Alaun des Handels bildet theils krystallinische Massen oder Krystalle von oktaëdrischer oder cubischer (würfliger) Form des regulären Krystallsystems bald mit abgestumpften Ecken und Kanten, bald in Verzerrungen, die das Oktaëder zur Grundform haben. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend, mit muschligem glasigem Bruche. An der Luft verwittern sie nur an der Oberfläche und erscheinen dann wie mit einem weissen Staube bedeckt. Sie sind ohne Geruch und von zuerst süsslichem, hintennach herbzusammenziehendem Geschmacke. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Kalialaun ist in 15—18 Th. kaltem und ¾ Th. kochend heissem Wasser löslich. Bei + 25° gebraucht er 5 Th., bei 75° gleichviel Wasser zur Lösung. Er ist unlöslich in Weingeist. Bei 82° C. schmilzt er und verwandelt sich stärker erhitzt unter Verdampfung seines ganzen Krystallwassers in eine poröse weisse Masse. Siehe *Alumen ustum.* In der Weissglühhitze verflüchtigt sich ein Theil Schwefelsäure, und Thonerde nebst Kalisulfat bleibt als Rückstand. Alaunkrystalle der trocknen Destillation unterworfen geben als Destillat eine saure Flüssigkeit, welche aus wässriger Schwefelsäure besteht und den Alaungeist der Alchymisten darstellt.

Alaune im Allgemeinen.

Unter Alaunen versteht man in der Chemie Doppelsalze, welche dem gewöhnlichen Alaun nach Form und den ihn constituirenden Bestandtheilen analog sind. Sie sind daher isomorphe Doppelsalze.

Der Kalialaun besteht aus Kalisulfat und Thonerdesulfat; der Natronalaun, ein schon in 2 Th. kaltem Wasser löslicher Alaun, der auf der Insel

Milo natürlich angetroffen und in England viel fabricirt wird, besteht aus Natronsulfat und Thonerdesulfat; der Ammonalaun, der weit löslicher in Wasser als der Kalialaun ist und beim Glühen reine Thonerde hinterlässt, besteht aus Ammonsulfat und Thonerdesulfat. Der Eisenalaun ist ein Alaun, in welchem die Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist, und wird, wenn das Kalisulfat durch Ammon- oder Natronsulfat ersetzt ist, als Eisenammonalaun oder Eisennatronalaun unterschieden. Im Chromalaun ist die Thonerde durch Chromoxyd ersetzt. Krystallisirt enthalten die Alaune 24 Aeq. Krystallwasser.

Kalialaun

$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$$

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}SO_2{}''\\K_2\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}(SO_2{}'')_3\\Al_2{}^{VI}\end{array}\right\}O_6\end{array}\right\} + 24\,aq.$$

Eisenammonalaun

$$NH^4O, SO^3 + Fe^2O^3, 3SO^3 + 24HO$$

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}SO_2{}''\\(NH_4)_2\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}(SO_2{}'')_3\\Fe_2{}^{VI}\end{array}\right\}O_6\end{array}\right\} + 24\,aq.$$

Prüfung des offic. Alauns.

Der in dem Handel vorkommende beste Kalialaun enthält stets Spuren Ammon, Natron, Eisen, es gehen daher die Prüfungsmethoden, welche die Pharmakopöe für den Kalialaun vorschreibt, etwas zu weit. Andererseits wird die Forderung der Pharmakopöe das Gute zur Folge haben, dass man bestrebt sein wird, einen recht reinen Kalialaun zu fabriciren.

1) Die wässrige Alaunlösung, welche bekanntlich sauer reagirt, soll sich durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändern, also weder Blei, noch Kupfer enthalten, welche Metalle bei der Fabrikation von den bleiernen oder kupfernen Gefässen oder beim Pulvern des Alauns in kupfernen oder messingenen Mörsern in den Alaun hineingekommen sein könnten. Diese Prüfung wird bei Alaunkrystallen in den allermeisten Fällen ohne Resultat bleiben.

2) Prüfung auf Eisenoxydgehalt. Die kalte verdünnte Alaunlösung darf sich auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung nicht sofort, wohl aber erst nach einiger Zeit (½—1 Stunde) blau färben. Nach dieser Anweisung zu urtheilen lässt die Pharmakopöe also eine geringe Spur Eisen, wie sie in der That auch nicht zu vermeiden ist, zu. Ferrocyankalium ist weniger gegen Eisenoxyd empfindlich als Schwefelcyankalium (Rhodankalium), welches auch bei der allergeringsten Spur Eisenoxyd eine röthlichgelbe Tingirung der Alaunlösung verursachen würde. Am wenigsten empfindlich ist Tanninlösung. Der Neapolitanische Alaun ist total eisenfrei. Bei der Reaction mit Blutlaugensalz ist zu beachten, dass die Alaunlösung auch erkaltet sein muss, denn in der Wärme würde das Ferrocyankalium eine Zersetzung erleiden und eine bläulichweisse Trübung zur Folge haben, welche in Berührung mit Luftsauerstoff sich blauer färbt, selbst wenn kein Eisenoxyd gegenwärtig wäre.

3) Prüfung auf Ammon. Wenn man eine Lösung des Kalialauns, der wenig Ammon enthält, mit wenig Aetznatron- oder Aetzkalilauge versetzt, so wird das Ammon kaum frei und gelangt erst auf Zusatz einer grösseren Menge Aetznatronlauge zur Entwickelung. Ein mit verdünnter Salzsäure genetzter und genäherter Glasstab wird bei Gegenwart freien Ammons sich mit weissen Nebeln umziehen. Ein von Ammon total freier Alaun ist eine Seltenheit, da die Alaunlösungen bei der Fabrikation nicht ermangeln, das in der Luft befindliche Ammon anzuziehen. Aus diesem Grunde ist es nöthig, bei der Prüfung den Glasstab mit einer höchstens 12—13 procentigen Salzsäure benetzt anzuwenden.

4) Prüfung auf Eisen, Mangan, Nickel etc. Die auf Zusatz von Aetznatronlauge zur Alaunlösung entstehende Trübung soll sich auf einen grösseren Zusatz Aetzlauge klar lösen (Thonerdehydrat ist in Aetzalkalilösung klar löslich).

Diese Lösung soll durch Schwefelammonium nicht getrübt werden. Eine stattfindende geringe Färbung, welche etwa für den Augenblick der Reaction eintreten könnte und eine äusserste Spur der oben erwähnten Metalle andeutet, ist gegenstandslos, im andern Falle hätte die Pharmakopöe eine Veränderung der Flüssigkeit und nicht eine Trübung betont.

Von diesen Reactionen haben für die Praxis nur die auf Eisen und Ammon einen Werth.

5) Prüfung auf Natron. Eine Verunreinigung mit grösseren Mengen Natronalaun ergiebt sich bei Abwesenheit von Ammonalaun aus der Auflöslichkeit des Alauns in weniger als 15 Th. Wasser von mittlerer Temperatur.

Aufbewahrung des Alauns.

Da der Alaun an der Luft oberflächlich verwittert, so ist es räthlich, ihn in grossen verschlossenen Glashäfen aufzubewahren. In hölzernen Gefässen und Kästen wird dieses Verwittern nicht genug verhindert. Der Alaun wird in ganzen Krystallstücken und auch als Pulver, welches in einem steinernen (nicht metallenen) Mörser erzeugt ist, aufbewahrt.

Anwendung des Alauns.

Der Alaun bewirkt Coagulation oder Fällung des Eiweisses, des Leimes, der Schleimstoffe, und hebt daher die Gährung oder Zersetzung dieser Stoffe auf. Man giebt den Alaun zu 0,05—0,1—0,5 als Adstringens bei passiven und atonischen Blutflüssen, Diarrhöen, chronischen Schleimabsonderungen, bei Bleicolik bis zu 2,0 Grm. pro dosi 4—5 mal täglich. Aeusserlich gebraucht man ihn zum Beizen des wilden Fleisches, zum Betupfen scorbutischen Zahnfleisches, als feines Pulver zu Einstreupulvern, in Auflösung zu Augenwässern, Gurgelwässern, Einspritzungen, zu Inhalationen im Zerstäubungsapparat (gelöst in circa der 150fachen Menge Wasser). In der Technik dient er als Beitzmittel in der Färberei und Kattundruckerei, indem seine Thonerde die Eigenschaft besitzt, die Verbindung des Farbstoffs mit der Zeugfaser zu vermitteln. Die Thonerde verbindet sich mit Farbstoffen, worauf die Darstellung der Lackfarben beruht. Für zarte Farben muss er dann möglichst eisenfrei sein. Ferner braucht man den Alaun in der Weissgerberei, wo er mit Kochsalz gemischt in Anwendung kommt, dann als Zusatz zu Leimlösung und Stärkekleister, um diese Substanzen vor Schimmel und Gährung zu bewahren, beim Leimen des Papiers, indem er das Fliessen der Schriftzüge darauf verhindert, und auch zum Klären schleimiger Flüssigkeiten, geschmolzener Fette etc. Eine Auflösung von Leim und Alaun in Essig macht bestrichenes Holz fast unverbrennlich. In kleinen Mengen schlechtem Weizenmehle zugesetzt bewirkt er eine grössere Weisse und Lockerkeit des daraus gebackenen Brodes.

Alumen saccharatum ist ein Pulvergemisch aus gleichen Theilen Alaun und Zucker.

Alumen ustum.

Gebrannter Alaun. Alūmen ustum. Alumen exsiccātum. *Alun brulé. Alun calciné. Burnt Alum. Dried Alum.*

Alaun wird in einem thönernen, nicht glasurten, hinreichend geräumigen Geschirr gebrannt, bis er ganz in eine leichte schwammige Masse verwandelt worden ist.

Er soll weiss, porös, leicht zerreiblich, von saurer Reaction sein und sich langsam, aber fast gänzlich in Wasser lösen.

Verhalten des Alauns in der Hitze.

Wird der krystallisirte Kalialaun, welcher 45,5 Proc. Krystallwasser enthält, erhitzt, so schmilzt er bei 80—90° C., geräth einige Grade über 110 ins Kochen und Wasserdämpfe steigen daraus hervor. Die Temperatur der kochenden Salzmasse steigt allmälig; letztere wird dickflüssig und bei 260° C. ist sie immer noch zäh und hyalin, endlich bei 200° werden fast die letzten Mengen Wasser ausgetrieben, wobei sie in eine weisse schwammig-poröse Masse übergeht. Enthält der Alaun Ammonsulfat, so ist dasselbe bei dieser Temperatur nur zu einem geringen Theile unzersetzt verflüchtigt, jedoch bei weiter gesteigerter Erhitzung verflüchtigt es sich theils, theils zersetzt es sich in Ammon, Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammon (Ammonsulfit). Mit der Beseitigung des Ammonsalzes wird Thonerdesulfat frei, welches bei einer Temperatur von 300° gleichzeitig einen Theil seiner Schwefelsäure abdampfen lässt, und es bleibt eine Alaunmasse zurück, welche unvollständig in Wasser löslich ist. Zur Darstellung eines in Wasser löslichen gebrannten Alauns ist also ein ammonfreier Kalialaun zu verwenden, und dann noch ist die Hitze, bei welcher das Brennen geschieht, in mässiger Höhe zu halten. Wird nämlich reiner Kalialaun bis zum schwachen Glühen erhitzt, so verflüchtigt sich ein Theil der Schwefelsäure aus dem Thonerdesulfat, es bleibt Kalisulfat und basisches Thonerdesulfat zurück, welches in Wasser unlöslich ist. Bei stärkerem Glühen entweicht fast die ganze Schwefelsäure des Thonerdesulfats, zum Theil in Schwefligsäure und Sauerstoff zerfallend.

Lässt man gepulverten Alaun einige Tage an einem warmen Orte von 40 bis 50° trocknen und erhitzt ihn hierauf einige Tage bei der Wärme des Wasserbades, so verliert er 38—40 Proc. Wasser. Erhitzt man ihn dann unter Umrühren im Sandbade (bis ungefähr 160°), so verliert er die übrigen 5 Proc. Wasser und das zurückbleibende Pulver ist entwässerter Alaun, der ganz dieselben chemischen und medicinischen Eigenschaften wie der obige gebrannte Alaun besitzt. Enthielt der Alaun Ammonsalz, so ist dieses auch nach dem Austrocknen darin vorhanden, und der ausgetrocknete Alaun löst sich vollständig in Wasser.

Mancher wird fragen, warum die Pharmakopöe denn nicht diese letztere und leichter auszuführende sichere Austrocknung vorgeschrieben hat. Will man die Erfahrung hier nicht bestätigt finden, dass es immer schmerzlich ist, einen alten Zopf abzulegen, so kann man auch schwerlich eine Antwort geben. Weil man schon vor einigen 100 Jahren einen schwammig porösen gebrannten Alaun darstellte, so müssen wir es heute auch noch thun.

Darstellung des gebrannten Alauns.

Da eiserne Gefässe wegen zu schneller Wärmeleitung eine mässige und gleichmässige Erhitzung nicht zulassen, und die an ihrer Wandung liegende geschmolzene Alaunmasse, welche wiederum ein schlechter Wärmeleiter ist, leicht bis zum Glühen heiss wird, so bleibt zu dieser Operation ein irdener, unglasurter, weiter und nicht hoher Topf (Schmortopf), der ziemlich anschliessend in das Feuerloch hineinpasst, das geeignetste Gefäss. Der Zug des Ofens ist seitwärts abzuleiten, damit weder Kohlenstaub noch Flugasche in den Topf hineinfallen kann. Lässt sich dies nicht ausführen, so deckt man den Topf mit einem unglasurten Deckel zu. Der Topf, nur bis zu $\frac{1}{5}$ seines Rauminhaltes mit reinen staubfreien Alaunkrystallen gefüllt, wird allmälig angeheizt, damit er nicht Sprünge bekommt. Man verstärkt dann etwas das Feuer, so dass die geschmolzene Alaunmasse ruhig kocht. Sobald sich diese zähflüssig zeigt und grosse Blasen auftreibt, ist der Zeitpunkt gekommen, wo die Heizung sorgfältig zu regeln ist. Man sucht die Heizung auf demselben Standpunkt zu erhalten, aber nicht zu vermehren, will man sich den guten Erfolg der Operation sichern. Der Uebergang der Salzmasse in die weisse schwammige Form geht nur langsam vor sich, und obgleich eine stärkere Erhitzung schneller zum Ziele führt, so hat man damit aber auch eine partielle Glühung der Masse zu gewärtigen. Die schwammig-poröse Alaunmasse füllt fast den ganzen Topf an. Beabsichtigt man grössere Mengen des Präparats darzustellen, so hält man einen zweiten Topf mit Alaun beschickt zur Hand, den man, vorher an einer heissen Stelle durchwärmt, nach dem Entfernen des ersteren Topfes in das Feuerloch setzt. Den ersteren heissen Topf setzt man auf einen heissen Stein. Wenn er etwas abgekühlt ist, nimmt man die Salzmasse heraus, und sondert die schwammig-poröse leichte Masse von den etwa noch vorhandenen glasigen, nicht völlig ausgetrockneten und daher schwereren Stücken, die man mit einer neuen Portion Alaunkrystallen wieder zum Brennen verwendet. Die Ausbeute beträgt die Hälfte vom Gewicht der Alaunkrystalle.

Der gebrannte Alaun ist schön weiss. Eine schmutzige oder stellenweise graue oder graubraune Farbe verräth, dass man einen mit organischen Schmutztheilen verunreinigten Alaun zum Brennen verwendete. Auch hineinfallender Kohlenstaub macht das Präparat sehr unansehnlich.

In chemischen Fabriken wird viel gebrannter Alaun zu einem billigen Preise dargestellt. Da dieses Präparat aber beim Auflösen im Wasser zuviel des Unlöslichen zurücklässt, so ist man oft zur Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium gezwungen.

Eigenschaften des gebr. Alauns.

Der gebrannte Alaun bildet leichte, weisse, lockere, schwammig-poröse, zerreibliche Stücke von anfangs wenig styptischem Geschmacke. In Wasser ist er in der Wärme langsam bis auf einen sehr geringen Rückstand löslich. Die Lösung verhält sich physisch und chemisch wie eine Lösung des krystallisirten Alauns. Der gebrannte Kalialaun entspricht der Formel

$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} (SO_2'')_3 \\ Al_2{}^{vi} \end{matrix}\right\} O_6$$

man übersehe aber nicht, dass ein in Wasser löslicher gebrannter Alaun immer noch 3—4 Proc. Wasser enthält.

Prüfung des gebr. Alauns.

Hat der gebrannte Alaun die erwähnten physikalischen Eigenschaften, so genügt es, ihn auf seine Auflöslichkeit in Wasser und seine saure Reaction zu prüfen, denn ein in Wasser nicht löslicher oder ein nicht sauer reagirender gebrannter Alaun ist entweder zu stark erhitzt und geglüht, oder er ist aus einem

ammonhaltigen Alaun bereitet. In einem Kölbchen übergiesst man 1 Gm. des zu feinem Pulver zerriebenen gebrannten Alauns mit 20 Gm. oder CC. destill. Wasser und stellt das Gefäss unter öfterem Schütteln circa 12 Stunden in das Wasserbad. Nach dieser Zeit hat sich ein gutes Präparat in soweit gelöst, dass es geschüttelt zwar trübe erscheint, aber nicht sofort einen Bodensatz fallen lässt. Findet die Lösung in kürzerer Zeit statt, um so besser ist dann das Präparat.

Aufbewahrung und Anwendung.

Aufbewahrung und Anwendung. Der Eigenschaft, nur langsam in Wasser löslich zu sein, verdankt der gebrannte Alaun die Anwendung als allmälig wirkendes styptisches Aetzmittel. Zu feinem Pulver zerrieben wendet man ihn als Streupulver bei Blutungen, wunden Brustwarzen, in Wunden mit schwammigem Fleische, ferner in Zahnpulvern, Augenpulvern, Schnupfpulvern, zum Einblasen in Schlund und Kehlkopf (bei Croup) an. Die Destillateure benutzen ihn zum Klären der Branntweine.

Da der gebrannte Alaun an der Luft stets etwas Feuchtigkeit aufnimmt und dadurch schneller in Wasser löslich wird, so wäre es zweckmässig, ihn gleich nach dem Brennen zu Pulver zu zerreiben und in gut verstopften Gefässen aufzubewahren.

Alumina hydrata.

Thonerdehydrat. Reine Thonerde. Alumīna hydrata s. hydrĭca. Argilla pura s. hydrāta. *Argile. Clay.*

Nimm: Alaun zehn (10) Theile, gelöst in achtzig (80) Theilen warmem destillirtem Wasser. Nach dem Filtriren tröpfle man unter beständigem Umrühren zu: neun (9) Theile reines kohlensaures Natron gelöst in achtzig (80) Theilen destillirtem Wasser. Den dadurch entstandenen Niederschlag lasse man absetzen, sammele ihn nach dem Abgiessen der Flüssigkeit in einem Filter und wasche ihn mit Wasser ab, bis die abtropfende Flüssigkeit durch salpetersauren Baryt kaum noch getrübt wird. Alsdann werde der zwischen Fliesspapier ausgepresste Niederschlag getrocknet und durch Zerreiben in ein höchst feines Pulver verwandelt.

Es soll ein weisses, leichtes, der Zunge anhängendes, nicht in Wasser, gänzlich aber in verdünnten Säuren oder in Aetznatronlauge lösliches Pulver sein; die alkalische Lösung erleidet durch Salmiak eine Fällung, darf aber nicht durch Schwefelammonium, und nur wenig nach Zumischung von Salzsäure bis zum geringen Ueberschuss durch Chlorbaryum getrübt werden.

Geschichtliches.

Die Thonerde oder Alaunerde, welche früher für Kalkerde gehalten wurde, erkannte MARGGRAF in der Mitte des vorigen Jahrhunderts als eine besondere Erde. Von WOEHLER wurde im Jahre 1827 die metallische Grundlage der Alaunerde, das Aluminium, zuerst aus dem Chloraluminium dargestellt. Das Alaunerdehydrat wurde vor ungefähr drei Decennien als ein sehr mildes Absor-

bens und Stypticum in den Arzneischatz eingeführt. Da die Thonerde ein Hauptbestandtheil des Alauns und des Thons ist, hat sie die Namen Alaunerde und Thonerde erhalten.

Vorkommen in der Natur.

Nächst der Kieselsäure ist die Thonerde der häufigste Bestandtheil des Mineralreiches. Meist wird sie mit Kieselsäure verbunden angetroffen, wie im Feldspath, Glimmer, Schiefer, Mergel, Thon, Bolus, Smirgel, Porphyr, Basalt, Bimstein, Sandstein, in der Wacke, Lava etc. Nur durch geringe andere Beimischungen gefärbt kommt die Thonerde im Mineralreich krystallisirt vor und ist in diesem Zustande nächst dem Diamant der härteste Körper. Hierher gehören: Saphir oder edler Korund (blau), Rubin oder rother Korund, Diamantspath oder gemeiner Korund (bräunlich oder röthlich), der Smirgel. Gibbsit und Diaspor sind Thonerdehydrate. Hydrargillit ist $Al^2O^3, 3HO$. Im Pflanzenreiche wird die Thonerde nur in geringen Mengen in der Asche einiger Pflanzen gefunden. Im Thierreiche kommt sie fast gar nicht vor.

Durch starkes Glühen des Ammonalauns, wobei aus diesem schwefelsaures Ammon und Schwefelsäure ausgetrieben werden und Thonerde zurückbleibt, gewinnt man eine reine Thonerde, welche aber nicht in Säuren, also auch nicht in den Säuren des Magens auflöslich ist und daher auch keinen therapeutischen Werth hat. Das officinelle Präparat ist das in Säuren leichtlösliche Thonerdehydrat. Zu seiner Bereitung giebt die Pharmakopöe eine Vorschrift, welche aber eine sehr mangelhafte ist.

Darstellung des Thonerdehydrats.

Die Thonerde besitzt, wenn sie als Hydrat aus ihren Salzlösungen abgeschieden wird, ein nicht geringes Flächenanziehungsvermögen (Adhäsion) gegen Stoffe, welche nicht Thonerdehydrat sind, so dass ihre Partikel selbst in Wasser leicht lösliche Substanzen an ihrer Oberfläche verdichten und auf dieselbe niederschlagen. Dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats *in statu nascendi* muss bei der Darstellung desselben Rechnung getragen werden. Sie wird auf ein geringes Maass zurückgeführt, wenn die Fällung des Thonerdehydrats aus kochendheissen Lösungen bewirkt wird.

Wenn man aus einer Lösung des Alauns, dieses aus Kalisulfat und Thonerdesulfat bestehenden Doppelsalzes, die Thonerde durch Ammon zu fällen sucht, so reicht selbst ein sehr grosser Ueberschuss Ammon nicht aus, neben der Fällung von Thonerdehydrat die Mitfällung von Thonerdesubsulfat (basisch schwefelsaurer Thonerde, Al^2O^3, SO^3) zu verhindern. Geschieht die Fällung mittelst eines fixen Alkalicarbonats, so ist die Bildung dieses Thonerdesubsulfats nicht ausgeschlossen, wenn die Fällung in kalter Lösung geschieht. Ausserdem fallen in Folge der Flächenanziehung des Thonerdehydrats kleine Mengen Kalisulfat und Alkalicarbonat zugleich nieder. Bei einem kleinen Ueberschuss Alkalicarbonat und einer Fällung aus kochendheissen Lösungen findet dagegen nicht nur keine Bildung von Thonerdesubsulfat statt, auch die Flächenanziehung ist, wie oben schon bemerkt wurde, auf das geringste Maass reducirt.

Die Vorschrift, welche unsere Pharmakopöe nun giebt, fordert weder eine heisse Fällung, noch lässt sie eine völlig ausreichende Menge Natroncarbonats zur Fällung verwenden. Nichts desto weniger gestattet sie für das Präparat eine nur schwache Reaction auf Schwefelsäure.

Zur Abscheidung der Thonerde aus 1 Aeq. Alaun sind nach der stöchiometrischen Berechnung 3 Aeq. Natroncarbonat erforderlich, denn

$$\underbrace{KO, SO^3; Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO}_{\text{Alaun}} \text{ u. } \underbrace{3(NaO, CO^2 + 10HO)}_{\text{kryst. Natroncarbonat}} \text{ geb. } \underbrace{Al^2O^3 + 3HO}_{\text{Thonerdehydrat}}$$

$$\text{und } \underbrace{3(NaO, SO^3 + aq.)}_{\text{Natronsulfat}} \text{ und } \underbrace{KO, SO^3}_{\text{Kalisulfat}} \text{ und } \underbrace{3CO^2}_{\text{Kohlensäure}}$$

oder

$$\underset{\text{Alaun}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \\ (SO_2'')_3 \\ Al_2^{VI} \end{matrix}\begin{matrix} \big\} O_2 \\ \\ \big\} O_6 \end{matrix}\right\}} + 24 H_2O \quad \text{und} \quad 3\left(\underset{\text{Natriumcarbonat}}{\begin{matrix} CO'' \\ Na_2 \end{matrix}\Big\} O_2} + 10 H_2O\right) \text{ geb. } \underset{\text{Aluminiumhydrat}}{\begin{matrix} Al_2^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\Big\} O_6} \quad \text{und}$$

$$3\left(\underset{\text{Natriumsulfat}}{\begin{matrix} SO_2'' \\ Na_2 \end{matrix}\Big\} O_2} + aq.\right) \quad \text{und} \quad \underset{\text{Kaliumsulfat}}{\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\Big\} O_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3\,CO_2}$$

Nach Unterlegung der Aequivalentgewichte erfordern 10 Th. Kalialaun etwas über 9,04 Th. krystallisirtes reines Natroncarbonat.

$$\underset{\text{1 Aeq. Kalialaun}}{474{,}4} : \underset{\text{3 Aeq. krystall. Natroncarbonat}}{(3 \times 143 =)\,429} = 10 : x\,(= 9{,}04)$$

Die Pharmakopöe schreibt nur 9 Th. des Natronsalzes vor. Diese Menge wird zur vollständigen Zersetzung des Thonerdesulfats genügen, wenn das Natronsalz theilweise verwittert ist. Es kann aber auch nicht verwittert sein und wie andere frisch krystallisirte Salze Feuchtigkeitswasser enthalten. In diesem Falle würde dann eine nicht unerhebliche Menge basisches Thonerdesulfat mit dem Thonerdehydrat niederfallen. Wie die Erfahrung lehrt, muss sogar ein Ueberschuss Natroncarbonat angewendet werden, um die Fällung jenes basischen Thonerdesulfats sicher zu verhindern. Es ist allerdings richtig, dass bei einem Ueberschuss an Natroncarbonat in Folge der Flächenanziehung auch kleine Mengen Natroncarbonat von den Partikeln des Niederschlages festgehalten werden, jedoch kann auch dieser Umstand auf ein Minimalmaass reducirt werden, wenn man nämlich die Fällung mit fast kochendheissen Flüssigkeiten bewerkstelligt. Die Pharmakopöe schreibt zwar ein Auflösen des Alauns in warmem Wasser vor, es ist dann aber aus bekannten Gründen die vollzogene Lösung nicht mehr warm, und dies noch weniger nach dem Filtriren. Bei Anwendung heisser Lösungen geht die Entweichung der freiwerdenden Kohlensäure unter geringerem Schäumen und prompter vor sich, und die Bildung von Natronbicarbonat ist zurückgehalten. Diese Kohlensäureaustreibung ist sogar nothwendig, wenn nur 3 Aeq. Natroncarbonat auf 1 Aeq. Alaun angewendet werden. Bei der Fällung mit kalten Lösungen ist die Bildung von Natronbicarbonat unausbleiblich, und Natronbicarbonat wirkt in der Kälte auf basisches Thonerdesulfat nur schwer und sehr langsam ein. Wenn man zu einer kalten Alaunlösung allmählig eine Natronbicarbonatlösung setzt und nach jedem Zusatze umschüttelt, so findet sich erst nach mehreren Zusätzen unter Entwicklung von Kohlensäure eine bleibende Trübung ein.

Aus diesen Notizen ergiebt sich das Fehlerhafte der von der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift von selbst. Dieselbe ist also dahin abzuändern, dass man die filtrirte, fast kochend heisse, aus 10 Th. Alaun bereitete Lösung mit einer heissen, mindestens 12 Th. krystallisirtes Natroncarbonat enthaltenden Lösung allmählig versetzt. Durch die in Gasform übergehende Kohlensäure wird die Wärme der Lösung ausserdem noch um viele Grade herabgedrückt*). Das Mischen beider Flüssigkeiten muss selbstverständlich unter Umrühren vervollständigt werden. Dann soll man den Niederschlag, der sehr voluminös und gelatinös ist, absetzen lassen, um nun die überstehende Flüssigkeit zu decanthiren.

---

*) Es ist bekannt, dass, wenn ein Körper aus dem festen in den flüssigen oder aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht, er Wärme aufnimmt und latent macht.

Zu diesem Absetzenlassen gehören viele Tage, und überdies ist die Flüssigkeitsmenge, welche decanthirbar ist, nur eine geringe. Aus diesem Grunde empfiehlt sich, sowohl den Alaun wie das Natroncarbonat in einer 10—15fachen Menge destillirten Wassers gelöst zu verwenden. Das völlige Auswaschen des gelatinösen Alaunerdehydrats ist keine leichte Sache, weshalb es zweckmässig ist, den Niederschlag nach dem Decanthiren nochmals mit einem dreifachen Volum heissem destill. Wasser unter fleissigem Agitiren zu mischen und einen Tag absetzen zu lassen.

Die Vorschrift der Pharmakopöe würde, wenn sie allen den erwähnten Verhältnissen Rechnung tragen soll, lauten müssen:

Nimm: Alaun 10 Th. und löse ihn auf in 150 Th. destillirtem Wasser. Der filtrirten und kochend heiss gemachten Lösung setze unter Umrühren eine heisse filtrirte Lösung aus 12 Th. reinem kryst. Natroncarbonat hinzu. Dann lasse den Niederschlag absetzen, und nach dem Decanthiren der klaren Flüssigkeit mische ihn nochmals mit heissem destill. Wasser, lasse ihn absetzen und decanthire die darüber stehende Flüssigkeit. Endlich bringe ihn in ein Filter oder leinenes Colatorium und wasche ihn so lange aus, bis etc.

Will man ein von Schwefelsäure und Spuren Kali und Natron möglichst freies Präparat darstellen, so ist es zweckmässig, das ausgewaschene Thonerdehydrat in verdünnter kalter reiner Salzsäure zu lösen und aus dieser Lösung nochmals mit einem starken Ueberschuss Aetzammon auszufällen, alsdann wiederum so lange auszuwaschen, bis das Abtropfende aufhört, mit Silbernitrat sich zu trüben, und das mit heissem Wasser wohl ausgewaschene Präcipitat im Wasserbade trocken zu machen.

Der einem Stärkekleister nicht unähnliche und gelatinöse Niederschlag wird am bequemsten auf einem vorher genässten leinenen Colatorium gesammelt, darin mit destill. Wasser ausgesüsst, dann entweder auf Thonplatten ausgebreitet oder im Colatorium schwach zwischen den Fingern ausgepresst, zerstückelt auf Porcellantellern bei gelinder Wärme ausgetrocknet und zu Pulver zerrieben. Das Volum des Niederschlages schwindet beim Trocknen ausserordentlich, und dieser bildet endlich eine stückige feste gummiähnliche Masse. Der in kalter Flüssigkeit bewirkte Niederschlag ist besonders voluminös, in heisser Lösung bewirkt aber um vieles weniger voluminös. Der Frostkälte ausgesetzt schrumpft er übrigens zu einem dichten Pulver zusammen, das sich mit heissem Wasser leicht auswaschen lässt. 100 Th. Alaun geben ungefähr $12^1/_2$ Th. Thonerdehydrat aus.

Theorie der Darstellung. Die Theorie der Darstellung des Thonerdehydrats ist in dem vorstehenden Abschnitte bereits dargelegt.

Eigenschaften des Thonerdehydrats. Das officinelle Thonerdehydrat bildet zerrieben ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, in verdünnter Schwefelsäure ohne Aufbrausen und in Aetzalkalilösungen völlig und klar lösliches Pulver, welches mit Kobaltnitratlösung befeuchtet beim Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme sich blau färbt.

Das Thonerdehydrat entspricht der Formel

Thonerdehydrat		Aluminiumhydrat
$Al^2O^3, 3HO$	oder	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_6\end{matrix}\right\} O_6$

Erhitzt bis zum Glühen verliert es seinen Hydratwassergehalt und zeigt je nach der Stärke der Hitze, welche eingewirkt hat, ein verschiedenes Verhalten. Nach schwacher Rothgluth zeigt es eine starke hygroskopische Beschaffenheit,

so dass es aus der Luft bis zu 15 Proc. seines Gewichtes Feuchtigkeit aufnimmt. Durch stärkere Hitze schwindet diese Eigenschaft, und seine Löslichkeit in Säuren nimmt mehr und mehr ab, bis es nach starker anhaltender Glühung selbst in den stärksten Säuren nicht mehr löslich ist. Im Knallgasgebläse kann die Thonerde zu einem Glase (künstlichem Korund) geschmolzen werden, welches erkaltend krystallinisch erstarrt. Durch Zusatz von wenig Kalichromat vor der Schmelzung kann künstlicher Rubin, durch Zusatz von wenig Kobaltnitrat künstlicher Saphir erzeugt werden. Das Thonerdehydrat besitzt im *status nascendi* eine ausserordentliche Anziehung (Flächenanziehung) für Farbstoffe. Die Farbenlacke werden in der Weise dargestellt, dass man in der Farbebrühe ein Thonerdesalz löst und nun mit Ammon ausfällt.

Prüfung des offic. Thonerdehydrats.

Die Pharmakopöe fordert eine Auflöslichkeit in verdünnten Säuren (z. B. Schwefelsäure, Salzsäure) und eine Auflöslichkeit in Aetzalkalilaugen, zum Beweise, dass das Präparat auch das auf nassem Wege bereitete ist. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt, so fällt wiederum gelatinöses Thonerdehydrat aus. Dies sind nur Identitätsreactionen. Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf Verunreinigungen mit Eisenoxyd und mit mehr als einer Spur Thonerdesubsulfat oder Schwefelsäure.

Die alkalische Thonerdelösung giebt auf Zusatz von Schwefelammonium durch eine schwarze Abscheidung Eisen an, dann nach einer Uebersättigung mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorbaryum durch eine weisse Trübung oder Fällung eine geringere oder grössere Menge gegenwärtigen Thonerdesubsulfats. Da die Pharmakopöe von einem Aufbrausen beim Auflösen des Präparats in verdünnter Säure keine Erwähnung macht, so könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass eine Verunreinigung mit Natroncarbonat nicht zu beanstanden wäre. Vielleicht hat man diese Verunreinigung in der Eile, mit welcher die Pharmakopöe bearbeitet wurde, auch nur übersehen, oder da das Präparat der Pharmakopöe diese Verunreinigung meist aufweisen wird, absichtlich unerwähnt gelassen.

Anwendung des Thonerdehydrats.

Das Alaunerdehydrat wird nur noch selten zu 0,2—0,4—0,6 Grm. als ein mildes Absorbens und gelindes Adstringens gebraucht, bei Magensäure, Ruhr, Durchfällen, Diarrhöen und Ruhr kleiner Kinder, Heiserkeit, äusserlich bei blennorrhoischen Affektionen der Conjunctiva.

Ein gegen Cholera in Nord-Amerika früher viel gebrauchtes Pulver bestand aus Aluminae hydratae 1,2; Opii 0,05; Macidis pulv., Gummi Arabici āā 0,6. Beim Choleraanfall stündlich ein Pulver zu nehmen und Glühwein nachzutrinken.

Ammoniacum.

Ammoniakgummi. Ammoniăcum. Gummi-resīna Ammoniăcum.
Ammoniaque (gomme-résine). Ammoniacum.

Es bildet rundliche, erbsen- bis wallnussgrosse Körner, entweder einer bräunlichen Masse eingesprengt, oder zu einer Masse unregelmässig zusammengeklebt, aussen gelb oder gelbbraun, auf dem Bruche schwach muschlig, bläulichweiss und fettglänzend, in dünnen Splittern durchscheinend, in der Kälte etwas hart, in der Wärme weich werdend; beim Kauen erzeugen sie Kratzen im Schlunde, der Geschmack ist bitter, der Geruch eigenthümlich; mit Wasser zerrieben geben sie eine milchige Flüssigkeit; im Weingeist sind sie nur zum Theil löslich.

Braunes von sehr vielen Unreinigkeiten durchmischtes Ammoniakgummi muss verworfen werden.

Zum pharmaceutischen Gebrauch lässt man es in kalter Jahreszeit gefrieren, verwandelt es in ein Pulver und befreit es von den Unreinigkeiten vermittelst eines Siebes.

Dorema Ammoniacum Don.
Umbelliferae. Pentandria Digynia.

Geschichtliches. DIOSKORIDES erwähnt Ammoniakum (αμμωνιακόν), womit er ein Gummiharz bezeichnete, welches Ferŭla Tingitāna L. zur Mutterpflanze hatte und sich durch den Geruch von dem heutigen Ammoniakgummi wesentlich unterschied. DIOSKORIDES leitete den Namen von Ammon, dem Jupiter der Lybier, her, der in einem Tempel in der Wüste von Cyrene verehrt wurde. Die wahre Mutterpflanze des heutigen Ammoniakgummis war bis Anfang dieses Jahrhunderts unbekannt. DON hob endlich die darüber bestehenden Zweifel, indem er die von Major WRIGHT (spr. reit) bei Jezdechast entdeckte Pflanze 1829 beschrieb, von welcher Pflanze WRIGHT auch ein Exemplar mit daranhängenden Gummitropfen der Linné'schen Gesellschaft in London überreicht hatte. DON leitet den Namen Ammoniakum von *Armeniacum* ab, das gewöhnlich in *Armoniacum* corrumpirt werde. Er nannte die Pflanze *Dorema Ammoniacum.*

Vorkommen. *Dorēma Ammoniăcum* DON (Oschak- oder Ushuk-Pflanze), ein circa 7 Fuss hohes Doldengewächs, welches in grosser Menge in den Persischen Provinzen Khorasan und Irak*) Adschemi (besonders um Ispahan) wild wächst, wahrscheinlich auch *Dorēma Auchēri* BOISSIER und *D. glabrum* FISCHER & MEYER, welche am Nordrande der Persischen Salzwüste vorkommen, sind die Mutterpflanzen des Ammoniakgummiharzes. Während des Sommers werden die Zweige und Aeste der Pflanze absichtlich verletzt, auch von zahlreichen Insekten angebohrt, und der Milchsaft sondert sich aus den verletzten Stellen in Thränen ab oder er fliesst in untergestellte Gefässe. Die Bewohner sammeln ihn und versenden ihn über Bushire und Bombay nach Europa.

---

*) Nicht *Iran*, mit welchem Namen überhaupt der Perser ganz Persien bezeichnet.

Das Ammoniakgummiharz kommt in zwei Formen in den Europäischen Handel:

1. Ammoniakum in Thränen oder Körnern, *Ammoniacum in lacrĭmis s. in granis s. electum.* Sind die Körner zusammengebacken, so nennt man es auch *Ammoniacum amygdaloīdes.* Die Körner sind erbsen- bis wallnussgross, mehr oder weniger tropfenförmig oder rundlich, aussen gelbbräunlich oder schmutzig weiss, innen milchweiss und undurchsichtig, mit etwas muscheliger Bruchfläche, in der Wärme erweichend und klebend, mit Wasser angerieben eine milchige Flüssigkeit gebend und zu circa 70 Proc. in starkem Weingeist löslich. Spec. Gew. ungefähr 1,2.

2. Ammoniakum in Kuchen, *Ammoniacum in placentis s. in massis.* Diese Sorte besteht aus weicheren und etwas dunkleren Massen, grossen Stücken, durchsprengt mit dem Ammoniakum in Körnern, mehr oder weniger verunreinigt mit Stengelresten und Früchten der Mutterpflanze, Sand etc.

Der Geschmack des Persischen Ammoniakgummiharzes ist ekelhaft bitter und scharf, der Geruch, besonders beim Erwärmen, stark und eigenthümlich.

Nach Braconnot besteht es in 100 Th. aus: 70 Harz, 18,4 Gummi, 4,4 leimähnlichem Stoffe, 7,2 Wasser etc. Mit unterchlorigsauren Salzen in Berührung nimmt es eine dunkelrothe Farbe an. Diese Reaction verdankt es einem in Aether löslichen Harze. Durch Destillation gewinnt man circa 0,4 Procent flüchtiges Oel.

Das den Alten bekannte Afrikanische Ammoniakum, welches im nördlichen Afrika von der *Ferŭla Tingitāna* Linn. gesammelt wird, kommt nicht in den Europäischen Handel.

Von dem Persischen Ammoniakum wird die Sorte in Thränen als reinere allein zum innerlichen Gebrauch, die andere in Kuchen zum äusserlichen Gebrauch und in der Veterinairpraxis verwendet.

Pulvern und Reinigen des Ammoniakgummis.

Dieses Gummiharz kann in den allermeisten Fällen nur gereinigt oder gepulvert als *Gummi-resīna Ammoniacum depurāta* verwendet werden. Bisher hat man die Pulverung, wie die Pharmakopöe auch noch heute vorschreibt, nur im Winter bei starker Kälte vorgenommen, indem man das zerstückelte Gummiharz mehrere Tage und Nächte dem starken Winterfroste aussetzt und die dadurch spröde gewordene Masse im Stossmörser unter sanftem Reiben in Pulver verwandelt. Beim Durchschlagen des Pulvers durch ein Sieb bleiben die ungehörigen Beimischungen in diesem zurück. Seit mehreren Jahren kennen wir auch ein von Johannes Lehmann in Rendsburg zuerst versuchtes Verfahren, die Pulverung in den weniger kalten Tagen des Jahres zu bewerkstelligen. Man zerschlägt oder zerklopft das Gummiharz in möglichst kleine Stücke, breitet diese auf Horden mit baumwollenem Zeuge bespannt aus, und stellt diese Horden in einen dicht zu verschliessenden Kasten, auf dessen Boden sich eine handbreit hohe Schicht frisch gebrannter Kalk ausgebreitet befindet. In 8—14 Tagen hat der Kalk dem Gummiharz die Feuchtigkeit entzogen, und dieses lässt sich an kühlen Frühlings- und Herbsttagen, ja selbst im Sommer pulvern. Hebt man ferner das bei Winterkälte und noch Feuchtigkeit enthaltende Pulver in Papierbeutel gefüllt über Aetzkalk auf, so bleibt es stets pulverig und backt nicht zu festen Massen zusammen.

Aufbewahrung.

Das Ammoniakgummiharz wird in hölzernen Kästen, das Pulver in Blechbüchsen auf der trocknen Materialkammer aufbewahrt. Von der früher beliebten Aufbewahrung des gepulverten Gummiharzes im Keller, in welchem es nicht nur feucht werden, sondern auch schimmeln würde, ist Abstand zu nehmen.

Anwendung d. Ammoniakgummiharzes. Das Ammoniakgummiharz wird besonders in Gaben von 0,2—0,6 Grm. als Expectorans bei chronischen Katharren, Lungenblennorrhöen, äusserlich in Pflastermischungen bei Drüsenanschwellungen angewendet.

Ammonium carbonicum.

Flüchtiges Salz. Flüchtiges Laugensalz. Kohlensaures Ammon. Ammoncarbonat. Reines Hirschhornsalz. Sal volatĭle siccum. Ammonĭum carbonĭcum. Ammoniăcum carbonicum. *Carbonate ou Souscarbonate d'ammoniaque. Sel volatil d'ammoniaque. Carbonate or Sesquicarbonate of ammonia.*

Es bildet dichte, harte, durchschimmernde, fasrig krystallinische, trockne Massen, von stark ammoniakalischem, aber nicht brenzlichem Geruch; an der Luft verwittert es und bedeckt sich gewöhnlich an seiner Oberfläche mit einem weissen Pulver. Es löst sich in vier Theilen kaltem Wasser vollständig, etwas schwer in Weingeist; mit Säuren braust es auf und bei mässiger Wärme ist es völlig flüchtig.

Die wässrige Lösung mit Salpetersäure gesättigt darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Chlorbaryum, noch durch oxalsaures Ammon getrübt werden und durch salpetersaures Silber nur eine äusserst geringe Trübung erleiden.

Man bewahre es in sehr gut verschlossenen Gefässen auf.

Geschichtliches. RAIMUND LULLIUS im 13. Jahrh. bereitete schon durch Destillation gefaulten Harnes einen *Spiritus urinae*, eine Flüssigkeit, welche Ammoncarbonat gelöst enthielt. Die Darstellung des festen Ammoncarbonats durch Sublimation von Salmiak (Chlorammonium) und Pottasche (Kalicarbonat) kannte bereits BASILIUS VALENTINUS im letzten Drittel des 15. Jahrh.

Vorkommen. Ammoncarbonat findet sich als Dampf in geringen Mengen in der Atmosphäre und in sehr vielen Wässern. Es ist ein Produkt der fauligen Gährung oder der trocknen Destillation organischer, Stickstoff enthaltender Substanzen.

Darstellung im Grossen. Das Ammoncarbonat wird im Grossen dargestellt. Ehe man den Futter- und Dungwerth der Oelkuchen, des Rückstandes aus der Oelpressung kannte, wurden in Deutschland bereits diese an Albumin und andern Proteïnstoffen, also an Stickstoff sehr reichen Substanzen der trocknen Destillation unterworfen; in Frankreich geschah dasselbe mit der Pechkohle, nachdem man in England Ammoncarbonat aus dem Russ der Pechkohle zu sublimiren versucht hatte. Bei Wien bereitete man das Ammoncarbonat aus gefaultem Harn. Jetzt wird es bei der Verkohlung der Knochen in geschlossenen Destillationsgefässen, also als Nebenprodukt bei Bereitung der Knochenkohle, und hauptsächlich und in grösster Menge aus den Produkten der trocknen Destillation bei der Gaserzeugung dargestellt. Eine nicht unbedeutende Menge Ammoncarbonat wird als Neben-

produkt bei der in England üblichen Boraxbereitung gewonnen. Die Toscanische rohe Borsäure enthält bis zu 4 Proc. Ammon. Beim Zusammenschmelzen dieser Borsäure mit Natroncarbonat, wird das entweichende Ammoncarbonat in Vorlagen aufgefangen und verdichtet.

Das in den Destillaten aus der trocknen Destillation z. B. der Knochen oder Steinkohle enthaltene Ammoncarbonat ist durch Brandöle verunreinigt und wird das Ammon desselben an Schwefelsäure oder Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) gebunden, das dadurch erzeugte Ammonsulfat oder Chlorammonium (Salmiak) durch Krystallisation gereinigt und dann mit Kreide (Kalkcarbonat) der Sublimation unterworfen. Da das Ammoncarbonat als eine neutrale Salzverbindung nicht existirt und das vorhandene Salz in der That ein anderthalbfachkohlensaures Salz, also ein Sesquicarbonat ist, so ist der Zersetzungsprocess aus der Mischung von neutralem Ammonsalz und neutralem Kalkcarbonat nothwendig ein von der Regel einer einfachen Wechselzersetzung etwas abweichender. Es entsteht nämlich nebenbei auch Ammongas, das bei der Fabrikation des Ammoncarbonats besonders aufgefangen und in Wasser verdichtet wird.

Mit dem vorerwähnten Gemisch werden eiserne Retorten gefüllt, welche mit Kammern in Verbindung stehen, in denen sich das durch Erhitzen der Retorten ausgetriebene Ammoncarbonat zu dichten krystallinischen Krusten verdichtet. Kalksulfat oder Chlorcalcium bleiben als Retortenrückstand.

Ammonsulfat		Kalkcarbonat		Kalksulfat		Ammonsesquicarbonat		Ammon		Wasser
$3(NH^4O, SO^3)$	u.	$3(CaO, CO^2)$	geb.	$3(CaO, SO^3)$	u.	$2NH^4O, 3CO^2$	u.	NH^3	u.	HO
Chlorammonium		Kalkcarbonat		Chlorcalcium		Ammonsesquicarbonat		Ammon		Wasser
$3(NH^4Cl)$	u.	$3(CaO, CO^2)$	geb.	$3(CaCl)$	u.	$2NH^4O, 3CO^2$	u.	NH^3	u.	HO

Die moderne Chemie hat für das Ammonsesquicarbonat noch keine rationelle Formel aufzubauen vermocht und sieht es daher als eine Verbindung oder Mischung von Ammoniumbicarbonat mit Ammoniumcarbonat an. Die empirische Formel: $(CO_2)_3 (NH_4)_4 H_2O_3$ zerlegt sie also in die rationelle Formel:

Ammoniumbicarbonat — Ammoniumcarbonat.

$$2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2\right) + \left.\begin{matrix} CO'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Der Darstellungsprocess wird demnach im folgenden Schema zur Anschauung kommen:

Ammoniumchlorid — Calciumcarbonat — Calciumchlorid — Ammoniak

$$6\left(\left.\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \text{ u. } 3\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O_2\right) \text{ geb. } 3\left(\left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}\right) \text{ u. } 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) \text{ u.}$$

Ammoniumsesquicarbonat

$$2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2\right) + \left.\begin{matrix} CO'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Eigenschaften des Ammoncarbonats.

Das officinelle kohlensaure Ammon bildet farblose, dicke, sehr harte und feste, etwas durchscheinende, an der Oberfläche meist weiss bestäubte Salzrinden oder Massen von fasrigem krystallinischen Gefüge oder zum Theil innen nicht durchscheinende, sondern weisse mürbe Stücke von rein ammoniakalischem Geruche und Geschmack. Es ist in 3—4 Th. Wasser löslich, beim Erhitzen völlig flüchtig.

Das Salz in farblosen durchscheinenden Stücken besteht hauptsächlich aus anderthalbfach kohlensaurem Ammon. Es enthält also durchschnittlich auf 2 Aeq. Ammoniumoxyd 3 Aeq. Kohlensäure. An der Luft dunstet es einfach kohlensaures Ammon aus und wird zu zweifach kohlensaurem Ammon oder Ammonbicarbonat $(NH^4O, CO^2 + HO, CO^2)$, einer weissen zerreiblichen pulvrigen Substanz, die schwach alkalisch reagirt, kaum einen Ammongeruch aus-

dunstet, auch schwerer flüchtig ist und sich erst in 7—8 Theilen Wasser löslich erweist. In die letztere Verbindung geht das krystallinische durchscheinende Ammoncarbonat stets über, wenn man es nicht in dichten Gefässen aufbewahrt. Uebrigens ist das durchscheinende wie das weisse zerfallene Salz von gleicher medicinischer Wirkung.

Es giebt nur zwei kohlensaure Salze des Ammons, nämlich das anderthalbfach kohlensaure Ammon und das zweifach kohlensaure Ammon.

Lässt man gleiche Aequivalente Ammoniakgas (NH^3) und Kohlensäuregas (CO^2) zusammentreten, so verbinden sie sich zu einem lockeren, weissen, ammoniakalisch riechenden Pulver, das schon bei 60° sublimirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $NH^3 CO^2$. Es hat andere chemische Eigenschaften als das kohlensaure Ammoniumoxyd. Man betrachtet es als eine amidsaure Verbindung und nennt es carbaminsaures Ammoniak. Bei Gegenwart von Wasser verbinden sich Ammongas und Kohlensäure zu kohlensaurem Ammoniumoxyd. $2\,NH^3$ und $3\,CO^2$ und $4\,HO$ geben $2\,NH^4O, 3\,CO^2 + 2\,HO$.

Wird eine concentrirte wässrige Lösung mit einem mehrfachen Volum Weingeist gemischt, so scheidet Ammonbicarbonat als krystallinisches Pulver *(Offa Helmontii)* aus, und Monocarbonat bleibt in Lösung.

Anwendung des Ammoncarbonats. Ammoncarbonat giebt man zu 0,2—0,4—0,6 Gm. in Lösung oder als Pulver (in Wachspapier oder bedeckelter Gelatinekapsel, *capsula operculata*, zu dispensiren), weniger empfehlenswerth in Pillen, welche, da die dazu verwendeten organischen Substanzen meist etwas Säure enthalten, stets tumesciren, als ein Säure bindendes, krampfstillendes, die Hautthätigkeit und den Brustauswurf beförderndes Mittel. Mit Aetzkalk gemischt liefert das Ammoncarbonat das Smelling salt der Engländer. Die Bäcker und Kuchenbäcker benutzen das krystallinische durchscheinende Salz, um ihr Backwerk locker und porös zu machen, auch macht man damit flüssige Hefe für den Backprocess wirksamer.

Aufbewahrung des Ammoncarbonats. Aus den Eigenschaften des Ammoncarbonats, sich in Berührung mit der Luft unter Ausdunstung von einfach kohlensaurem Ammon in zweifach kohlensaures umzuwandeln, ergiebt sich, um das Salz für den Handverkauf gut zu erhalten, die Nothwendigkeit einer sorgsamen Aufbewahrung. Die passendsten Aufbewahrungsgefässe sind starke gläserne oder aus Weissblech gefertigte. Gefässe von Steinmasse oder Thon sind nicht anwendbar, wenn sie auch mit einer guten Glasur überzogen sind, ebenso wenig Glashäfen. In gut geschlossenen Blechgefässen findet merkwürdiger Weise ein Zerfallen des Salzes am wenigsten statt. Um die grossen harten krystallinischen Stücke in kleinere zu zerschlagen und dabei ein Zerfallen derselben in Gruswerk zu vermeiden, nimmt man in die flache Hand das Salzstück, die konvexe Seite nach Oben, legt ein Papier darüber und giebt mit dem Hammer einen mässigen Schlag darauf. Im Handverkauf wird dieses Salz häufig an Bäcker und Brauer verkauft. Erstere benutzen es, um das Backwerk recht locker und porös zu machen. Da es sehr flüchtig ist, wird es durch die Wärme des Backofens völlig verflüchtigt. Die Brauer benutzen es theils um die flüssige Hefe damit zu verstärken, theils träges Bier zur Gährungsthätigkeit anzuregen. Für Bäcker ist jedoch das zerfallene oder in Ammonbicarbonat umgeänderte Salz ganz nutzlos, was auch die Erfahrung hinreichend bestätigt hat. Es ist nämlich erst flüchtig, wenn das Backwerk bereits in der Backofenwärme festere Consistenz angenommen hat, während das Ammonsesquicarbonat im Anfange der Erwärmung des Mehlteiges grösstentheils entweicht und diesen aufbläht. Bei Bestellung des Salzes beim Droguisten hat man das harte krystallinische Salz besonders zu betonen. Hat man eine

grosse Menge des Ammonbicarbonats, so kann man es zur Bereitung des *Liquor Ammonii acetici* oder *succinici*, zur Darstellung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammon verbrauchen. Noch muss bemerkt werden, dass das Publikum das reine kohlensaure Ammon gewöhnlich unter dem Namen Hirschhornsalz zu kaufen pflegt.

Prüfung des Ammoncarbonats.

Eine Probe des Salzes auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich vollständig. Ein Rückstand würde fixe Verunreinigungen anzeigen. Enthält es viel Ammonbicarbonat, so ist es nicht mehr von krystallinischem Gefüge, es bedarf dann auch mehr als 4 Th. Wasser zur Lösung. Dieser Gehalt ist, wie weiter oben schon bemerkt wurde, kein Hinderniss für die therapeutische Anwendung.

Die Lösung des Ammoncarbonats, besonders einer der äusseren convexen Fläche eines Stückes entnommenen Menge, in destillirtem Wasser wird allmälig durch Zusatz von Salpetersäure schwach sauer gemacht und nun Theile derselben zu folgenden Reactionen verwendet: 1) Auf Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung ergiebt eine Trübung oder Fällung eine Verunreinigung mit Chlorammonium. Eine sehr geringe Trübung lässt die Pharmakopöe zu, da sehr oft die beste Handelswaare minimale Spuren Chlorammonium, welche sich aus der Darstellung herschreiben, enthält. Die mit Silbernitrat versetzte Lösung wird nun bis zum Aufkochen erhitzt. Liegt eine Verunreinigung mit Ammonhyposulfit (unterschwefligsaurem Ammon) vor, so wird auch eine schwärzliche Trübung nicht ausbleiben. — 2) Versetzt man einen anderen Theil der sauren Lösung mit Chlorbaryum, so ergiebt eine weisse Trübung die Verunreinigung mit Ammonsulfat, welche wie auch die folgende sehr selten vorkommt. — 3) Man tröpfelt zu der sauren Lösung etwas Aetzammon behufs Abstumpfung der freien Säure und versetzt mit Ammonoxalat. Eine nach einigen Augenblicken eintretende Trübung verräth eine Verunreinigung mit Kalkcarbonat. — 4) Die letztere ammoniakalische Lösung wird nach Zumischung von Schwefelwasserstoffwasser durch eine Färbung oder gefärbte Fällung eine Verunreinigung mit Blei oder Eisen kundgeben. Diese metallischen Verunreinigungen kamen früher sehr häufig, besonders an der äusseren gewölbten Fläche der Ammoncarbonatsublimatstücke vor, herrührend von den bleiernen oder eisernen Kammern, welche als Recipienten bei der Sublimation dienen. Heute lassen die Fabrikanten diese verunreinigte Schicht gewöhnlich vorher durch Abschaben entfernen, ehe sie die Waare in den Handel bringen. Um auf diese metallischen Verunreinigungen zu prüfen, muss die Probe Salz besonders der convexen Oberfläche der Stücke entnommen werden, denn die innere Masse und die untere Fläche der Sublimatstücke werden schwerlich eine metallische Verunreinigung enthalten.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum.

Brenzlich-kohlensaures Ammonium. Brenzlich-öliges kohlensaures Ammon. Ammoniăcum carbonĭcum pyro-oleōsum. Sal volatĭle Cornu Cervi. *Sel volatil de corne de cerf. Hartshorn salt.*

Nimm: Kohlensaures Ammon zweiunddreissig (32) Theile. Man vermische es zu einem Pulver zerrieben innigst mit einem (1) Theil ätherischem Thieröl, welches allmälig aufzuträufeln ist.

Es soll ein weissliches, mit der Zeit gelblich werdendes, im Wasser mit gelblicher Farbe lösliches Pulver sein.

Man bewahre es in einem gut verschlossenen Glasgefässe auf.

Das brenzlich-ölige Ammoncarbonat wurde früher besonders aus dem Hirschhorn durch trockne Destillation gewonnen. Daher der Name Hirschhornsalz. Unter dieser Benennung versteht das gewerbliche Publikum das reine käufliche anderthalbfach-kohlensaure Ammon, *Ammonium carbonicum.*

Frühere Darstellungsweise.

In eisernen Kesseln oder Retorten wurden, wie schon unter *Ammonium carbonicum* angeführt ist, thierische stickstoffhaltige Substanzen, wie Blut, Sehnen, Hufe, Hörner, Knochen, Wolle etc. der trocknen Destillation unterworfen. Ausser einer Menge flüchtiger, nicht leicht verdichtbarer Gase entstanden hierbei kohlensaures Ammon in grösster Menge, Cyanverbindungen, Thieröl, Eupion und andere brenzliche Produkte. Der Rückstand in der Retorte war gebranntes Elfenbein.

Das von Thieröl durchdrungene kohlensaure Ammon verdichtete sich in der Vorlage als ein fester Körper. Als Flüssigkeiten verdichteten sich eine wässrige kohlensaure Ammonlösung *(Liquor Ammonii pyrooleosi)* und stinkendes Thieröl *(Oleum animale foetidum).* Das stark gefärbte kohlensaure Ammon wurde mit Kohlenpulver oder Bolus, welche Stoffe das Thieröl grössten Theils binden, einer nochmaligen Sublimation unterworfen und dann als Hirschhornsalz in den Handel gebracht. Dieses hatte aber nicht stets einen gleichen Gehalt an flüchtigem Thieröl. Aus diesem Grunde haben die neueren Pharmakopöen dieses käufliche Präparat aufgegeben und dafür eine Mischung des Ammoncarbonats mit flüchtigem Thieröl in einem bestimmten Verhältniss vorgeschrieben.

Eigenschaften.

Das frischgemischte Präparat ist anfangs weiss, wird aber sehr bald gelblich. Das sublimirte ist immer gelblich. Es besitzt die Eigenschaften des kohlensauren Ammons, dessen Geruch durch den Zusatz von flüchtigem Thieröl natürlich eine hiermit zusammenhängende Abänderung erleidet.

Aufbewahrung.

Aufbewahrt wird das Hirschhornsalz in gut verkorkten Glasflaschen, geschützt vor Tageslicht. Da es nur in geringen Mengen und selten gebraucht wird, so hält man davon auch nur kleine Quantitäten vorräthig.

Anwendung.

Anwendung findet das Präparat nur in der Medicin in derselben Gabe und zu gleichen Zwecken wie das kohlensaure Ammon.

Prüfung.

Die Prüfung auf Reinheit wird mit der kalten filtrirten Lösung, wie beim *Ammonium carbonicum* angegeben ist, vorgenommen.

Ammonium chloratum.

Salmiak. Ammoniumchlorid. Ammonīum chlorātum. Ammōnum s. Ammoniăcum hydrochlorātum s. hydrochlorĭcum. Sal ammoniacum depurātum. *Muriate ou Hydrochlorate d'ammoniaque; Muriate of Ammonia. Sal ammoniac.*

Weisse, harte, fasrig-krystallinische Kuchen oder ein weisses krystallinisches Pulver, farb- und geruchlos, an der Luft beständig, in der Hitze gänzlich flüchtig, in drei Theilen kaltem und in gleichviel kochendem Wasser löslich.

In Wasser gelöst werde es weder durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium, noch durch Chlorbaryum verändert. Durch Ferrocyankalium, der mässig verdünnten Lösung zugetröpfelt, werde nur nach einiger Zeit eine blaue Färbung hervorgebracht.

Geschichtliches.

GEBER im 8. Jahrhundert bereitete Salmiak aus gefaultem Harn und Kochsalz. Das *Sal ammoniacum* der Schriftsteller bis zum 7. Jahrhundert scheint natürlich vorkommendes Salz (Steinsalz) gewesen zu sein. Im 15. Jahrhundert scheint man bereits den in vulkanischen Gegenden natürlich vorkommenden Salmiak in den Handel gebracht zu haben. Zuerst erhielten die Europäer den Salmiak aus Egypten und erst im 18. Jahrhundert entstanden in Holland, Frankreich, England und Deutschland Salmiakfabriken. Wie und auf welche Weise man den Salmiak in Egypten bereitete, wozu man ihn früher verwendete, ist nicht bekannt. Von dem Jesuiten SICARD existirt eine Beschreibung einer Salmiakfabrik zu Damayer auf dem Nil-Delta aus dem Jahre 1720. Mitte vorigen Jahrhunderts errichtete GRAVENHORST in Braunschweig die erste Salmiakfabrik in Deutschland.

Vorkommen in der Natur.

Der Salmiak ist ein nicht seltenes Product vulkanischer Thätigkeit. Man findet ihn sublimirt, gewöhnlich durchmischt mit anderen Substanzen (Ammonsulfat) in den Spalten der Lava der Vulkane Italiens. In der Bucharei und dem Kalmukenlande findet man ihn so reichlich, dass er dort eine Handelswaare ist. Die Farbe des natürlich vorkommenden Salmiaks ist gelblich oder grau oder weisslich grau, etwas durchscheinend oder undurchsichtig, aussen matt oder etwas glänzend, auf dem Bruche faserig, oft aber auch muschelig und amorph, zuweilen glasglänzend. Salmiak ist ein gewöhnlicher Bestandtheil im Harne und Kothe der meisten Quadrupeden.

Herleitung des Namens.

Den Namen *Sal ammoniacum* verdankt der Salmiak dem Sande der Lybischen Wüste, in welchem er zuerst gefunden und von daher in den Handel gebracht wurde. BASILIUS FABER sagt in seinem Thesaurus: *Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretas invenitur in Cyrenaica regione, ab* ἄμμος, *arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici tractus nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis inveniatur, appellato.* Der Jupiter Ammon (die Jupiterspecies mit zwei Widderhörnern) wurde in der Lybischen Wüste verehrt, und seine Verehrer nannten die Lateiner *Ammonii*, einen Theil Lybiens auch *Ammonia*.

Das Wort Salmiak ist durch Contraction der Worte *Sal* und *ammoniacum* entstanden. Die gasige Grundlage des Salmiaks, das Ammon, nennen viele Chemiker noch Ammoniak, obgleich dieses Wort bei öfterer Wiederholung dem Ohre zuwider ist, stark an den Gorgon der Wasserpolacken erinnert, und es auch zugleich als Namen eines Gummiharzes, des Ammoniakgummis, gebraucht wird. Ein geringerer Theil der Chemiker, dem ich mich aber anschliesse, haben Ammoniak zu Ammon abgekürzt, welcher Ausdruck kurz und daher praktisch ist und nie Anlass zu einer Verwechselung giebt, nichts desto weniger bekennt sich auch dieser letztere Theil der Chemiker zum Gebrauch des adjectivischen ammoniakalisch.

Der Salmiak ist eine Verbindung von Ammon oder Ammoniak (NH^3) und Salzsäure oder Chlorwasserstoff (HCl), oder nach einer verbreiteteren Ansicht eine Verbindung des Ammoniums (NH^4) mit Chlor (Cl). Im ersteren Falle nennt man ihn chlorwasserstoffsaures Ammon oder chlorwasserstoffsaures Ammoniak, im zweiten Falle Chlorammonium oder Ammoniumchlorid. In der Praxis sagt man kurzweg Salmiak.

Handelssorten.

Im Handel trifft man den Salmiak in zweierlei Formen an. Der krystallisirte *(Ammonium muriaticum crystallisatum)* ist entweder ein weisses Krystallmehl oder er bildet lockere Salzmassen in Form der Zuckerhüte *(Ammonium muriaticum in metis)*. Dieser letztere Salmiak ist meist mit anderen Salzen verunreinigt, aber billiger als der sublimirte *(Amm. mur. sublimatum)* in dichten, halbdurchsichtigen, eisglänzenden, schweren, concav-convexen Kuchen, im Bruche mit faserig-strahligem Gefüge und von 1,45 spec. Gew.

Darstellung des Salmiaks.

In Egypten wird der Russ aus den Schornsteinen der ärmeren Leute, welche eine Art Torf und Kameeldünger als Brennmaterial benutzen, mit dem Dünger der Kameele und anderer Thiere und zerhacktem Stroh vermischt und an der Sonne getrocknet. 1½ Fuss im Durchmesser haltende gläserne kurzhalsige Kolben, mit Lehm beschlagen, werden bis zu ⅘ ihres Rauminhaltes mit der Russmischung angefüllt und in einer Art Galeerenofen gelind erhitzt, bis die leichtflüchtigen Theile des Russes sich verflüchtigt haben. Nun werden die Kolben verstopft. Die Feuerung wird verstärkt und einige Tage mit trockenem Kameelmist unterhalten. Es setzt sich der Salmiak hierbei als ein festes ungefähr 2 Zoll dickes Sublimat an Kolbenhals und die zunächstliegende Kolbenwölbung an. Die Kolben werden zerbrochen und die Salmiakkuchen von der an ihrer unteren Seite sitzenden russigen Rinde befreit als Egyptischer Salmiak in den Handel gebracht. Der Torf, aus welchem der Russ gewonnen wird, ist eine der Braunkohle ähnliche Masse, welche eine Menge Ueberreste von Seethieren und Seepflanzen enthält. Der Kameeldünger enthält neben thierischen Stoffen viel Chlornatrium.

An einigen Orten Deutschlands ist folgende Darstellungsweise eingeführt: Einen grossen gusseisernen Kessel, welcher mit einem unseren Destillirhelmen ähnlichen Helm versehen wird, füllt man mit feuchten Abgängen von Häuten, Horn, Sehnen, Knochen, Wolle, Blut und anderen thierischen Stoffen. Nachdem der aufgekittete Helm mit mehreren dicht verschlossenen etwas Wasser enthaltenden Gefässen nach Art des Woulf'schen Flaschenapparats in Verbindung gesetzt ist, wird der Inhalt des Kessels bis zum Rothglühen erhitzt. Durch diese Hitze werden die thierischen Stoffe, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, hauptsächlich in der Art zersetzt, dass sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff zu Ammoniak und der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure verbinden und das flüchtige kohlensaure Ammon bilden, welches neben anderen Zersetzungsprodukten, wie Thieröl, essigsaurem und cyanwasserstoffsaurem Ammon, Wasserdämpfen etc. in die Vorlagegefässe überdestillirt Das trübe, braungefärbte Destillat ist hauptsächlich eine wässrige Lösung des kohlensauren Ammons.

Diese Lösung wird entweder mit Salzsäure direkt gesättigt und in Salmiak verwandelt oder mit einem Brei aus Gyps (schwefelsaurer Kalkerde) vermischt und durch

gepulverten Gyps filtrirt. Hierbei bildet sich leichtlösliches schwefelsaures Ammon und unlösliche kohlensaure Kalkerde (Kreide). Die klare Lösung des schwefelsauren Ammons wird mit Chlornatrium (Kochsalz) versetzt, wodurch unter Auswechselung der Bestandtheile sich Chlorammonium (Salmiak) und schwefelsaures Natron (Glaubersalz) erzeugen. Beide Salze sind in Wasser löslich. Ihre Lösung wird zur Krystallisation gebracht. Da das Glaubersalz bei 30° ebenso löslich ist als bei 100°, dagegen der Salmiak bei einer Temperatur über 30° weit löslicher ist, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung von 100° bis 30° nur Salmiak, nicht aber Glaubersalz heraus. Die Salmiakkrystalle werden in Zuckerhüten ähnliche durchlöcherte Formen eingedrückt und getrocknet. Dieser Salmiak in Zuckerhutform ist der sogenannte Braunschweig'sche. Er enthält etwas schwefelsaures Natron. Wurden zur Zersetzung des kohlensauren Ammons die chlorcalciumhaltigen Mutterlaugen der Salinen benutzt (wobei Chlorammonium und kohlensaure Kalkerde sich bildeten), so enthält er auch wohl Chlorcalcium, welches Ursache ist, dass er leicht feucht wird. Dieser Braunschweig'sche Salmiak ist für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. In den meisten Fabriken wird die Salmiak-, Glaubersalz-, und etwas Kochsalz-haltige Lösung in eisernen Kesseln eingedampft, das auf der Oberfläche der Salzlösung sich absetzende Brenzöl abgeschöpft und, wenn die Masse anfängt trocken zu werden, der Abdampfkessel mit einem eisernen Deckel bedeckt, in dessen Mitte sich ein Loch befindet, in welches ein thönerner Helm eingesetzt ist. Die Erwärmung geschieht nun soweit, als nöthig ist, alle Feuchtigkeit aus der Salzmasse zu verdunsten, was geschehen ist, wenn sich eine dünne Schicht Salmiak im Helm angesetzt hat. Die trockne Salzmasse wird nun in den gusseisernen Scheideöfen, welche mit mehreren Helmen versehen sind, der Sublimation unterworfen. Der flüchtige Salmiak setzt sich hierbei als ein festes Sublimat in den Helmen an. Unter dem Salmiaksublimat, welches Salmiakblumen genannt wird, liegt eine dichte schwärzliche salmiakhaltige Schicht, ganz unten das schwarze Zeug, bestehend aus Glaubersalz, Kochsalz und Kohle, welches man zur Bereitung des Glaubersalzes und Frankfurter Schwarzes benutzt. Die Salmiakblumen werden in gläserne Kolben gefüllt und im Sandbade einer nochmaligen Sublimation unterworfen. Dies letztere Sublimat ist rein und kommt als raffinirter Salmiak in den Handel. Da der rohe Salmiak, auch die Salzmassen, aus welchen der Salmiak durch Sublimation gewonnen wird, Chloreisen enthalten, so mischt man ihnen 3—5 Proc. saure phosphorsaure Kalkerde hinzu. Dieser Zusatz zersetzt das Chloreisen vollständig, indem sich Eisenphosphat bildet.

Man gewinnt den Salmiak auch dadurch, dass man Urin faulen lässt und dann destillirt. Das Destillat, welches kohlensaures Ammon enthält, wird mit Gyps, Kochsalz etc., wie oben angegeben ist, behandelt und durch Krystallisation oder Sublimation zu Salmiak verarbeitet.

Eine neuere Darstellungsweise des Salmiaks (die Lüttich'sche) ist eine Nachahmung der Aegyptischen, indem man ein Gemenge aus Steinkohlen, Kochsalz, thierischen Abfällen, Thon in eigenen Oefen verbrennt und den Russ davon der Sublimation unterwirft.

Der meiste Salmiak des Handels wird heute aus dem Ammonwasser (Condensationswasser) der Leuchtgasfabriken dargestellt. Man giebt dieses das Ammon als Ammoncarbonat und Ammoniumsulfhydrat enthaltende Wasser mit einer hinreichenden Menge Aetzkalk in Destillirgefässe und leitet das durch Erhitzen entwickelte Ammongas direct in Salzsäure; einen Theil ($^1/_{10}$) des Gaswassers destillirt man in Salzsäure über. Die mit Ammon gesättigte Säure wird zur Krystallisation gebracht und der krystallisirte Salmiak, nachdem er gut ausgetrocknet ist, der Sublimation unterworfen. In manchen Fabriken wird das Gaswasser direct mit Salzsäure gesättigt, die dabei aber entwickelten stinkenden Gasarten (Schwefelwasserstoff) in eine Feuerung geleitet, damit sie verbrennen und der Umgebung nicht lästig fallen. Die durch Filtration, Eindampfen, Abschäumen etc. von theerartigen Producten befreite Lösung wird zur Krystallisation gebracht etc. Die Sublimation geschieht aus eisernen Kesseln, innen mit Steinplatten belegt und bedeckt mit gusseisernem Deckel, an welchen sich das Sublimat ansetzt, oder in einer eisernen Blase mit daraufgesetztem Ballon von grünem Glase.

Der Salmiak der Pharmakopöe.

Die Pharmakopöe lässt sowohl einen sublimirten als auch einen in Form eines Pulvers krystallisirten Salmiak zu. Einen in fedrigen langen Krystallen angeschossenen Salmiak erwähnt sie nicht; ein solcher ist also nicht zulässig. Der durch Sublimation raffinirte Salmiak ist gemeinlich völlig rein, so dass seine filtrirte Lösung direct für die Receptur verwendbar ist. Dagegen sind gelbliche, bräunliche oder graue Salmiakkuchen, welche auch noch vorkommen, zu verwerfen, da sie Eisen, Kohle, brenzliches Oel und andere Schmutztheile enthalten.

Pulvern des sublimirten Salmiaks.

Das Pulvern des sublimirten Salmiaks ist wegen der Elasticität seiner Krystallfasern schwierig. Am leichtesten lässt sich dasselbe in einem reingescheuerten erwärmten eisernen oder steinernen Mörser bewerkstelligen. Dieser wird nebst Pistill durch Hineinwerfen glühender Kohlen ungefähr bis zur Kochhitze des Wassers erwärmt und durch Scheuern mit trocknem weissen Sande nochmals gereinigt, ehe das Pulvern des Salmiaks darin vorgenommen wird. Auch das Sieb muss trocken und erwärmt sein. Trockne warme Tage eignen sich am besten, diese Operation vorzunehmen. Der gestossene Salmiak zieht ein wenig Luftwasser an.

Reinigung des sublim. Salmiaks.

Der sublimirte Salmiak enthält häufig Schmutztheile, wie Staub, Kohlenstaub, auch mitunter Spuren von Eisen in Verbindung mit Chlor, theils als Chlorür, theils als Chlorid. Um ihn hiervon zu reinigen, übergiesst man ihn zu kleineren Stücken zerschlagen in einem Kolben, der im Sandbade steht, mit $1\frac{1}{2}$ Theil destill. Wasser, erwärmt bis zur Auflösung, giebt dann der jedenfalls heissen Lösung, um etwa gegenwärtiges Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, etwas Chlorwasser (auf 100,0 Salmiak 3,0—5,0 Chlorwasser) dazu, erhitzt nach dem Umrühren bis zum Kochen, setzt dann tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaction Aetzammonflüssigkeit hinzu und filtrirt die kochend heisse Lösung durch Fliesspapier, welches über ein reines leinenes Colatorium ausgebreitet ist, stellt an einem kühlen Orte bei Seite und rührt, um kleine Krystalle zu erhalten, öfters um. Nach Verlauf eines Tages wird das Krystallmehl durch Coliren von der Mutterlauge getrennt und in einer flachen porcellanenen Abdampfschale an einem warmen vor Staub geschützten Orte getrocknet. Die Mutterlauge kann man entweder bis zum Erscheinen des Salzhäutchens abdampfen und nochmals zur Krystallisation bei Seite stellen, oder man dampft sie unter Umrühren mit einem porcellanenen oder gläsernen Stabe bis zur Trockne ein und verbraucht den Rückstand als reinen Salmiak, wenn er völlig farblos ist. Metallene Gefässe und Geräthschaften dürfen hierbei nicht angewendet werden. Bei ungestörter Krystallisation schiesst der Salmiak in langen federartigen elastischen Krystallen an, welche sich schwierig pulvern lassen. Hat man es mit einer sehr reinen und ungefärbten Auflösung des sublimirten Salmiaks zu thun, so ist es noch besser, dieselbe in einer porcellanenen Schale unter Umrühren bald bis zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in einem erwärmten porcellanenen Mörser zu feinem Pulver zu zerreiben. Aus dem käuflichen krystallisirten Salmiak jedoch kann nur durch Krystallisation unter Verwerfung der Mutterlauge das reine Präparat gewonnen werden. Krystallisirende Salmiaklösungen blühen aus. Desshalb lässt sich die Abscheidung der Krystalle durch allmäliges Abdunsten an einem warmen Orte nicht gut ausführen. Die Reinigung des Salmiaks durch Krystallisation im pharmaceutischen Laboratorium ist übrigens nicht lohnend, weil der Einkaufspreis des reinen Salmiaks von dem des raffinirten wenig abweicht.

Der Salmiak ist an der Luft beständig und verflüchtigt sich bei starker Erhitzung vollständig als ein weisser dichter Dampf, ohne zuvor zu schmelzen, noch sich zu zersetzen. Dieser Dampf verdichtet sich an kalten Gegenständen in Form nadelförmiger Krystalle. Auf Kohlen gestreut färbt der Salmiak die Flamme blaugrün. Beim Auflösen im Wasser vermindert er die Temperatur desselben. Zu seiner Auflösung bedarf er fast 3 (2,7) Th. kalten und 1 Th. heissen Wassers. In weingeisthaltigen Flüssigkeiten ist er wenig löslich. Krystallisirt er schnell aus einer gesättigten warmen Auflösung, so bildet er lange biegsame prismatisch dreiseitige, nadelförmige Krystalle, welche in Gestalt eines Federbartes zusammenhängen. Durch langsame Krystallisation erhält man ihn in länglichen oktaëdrischen und tetraëdrischen Krystallen, dem regulären System angehörig. Die Auflösung des Salmiaks in destillirtem Wasser verdirbt nicht.

Eigenschaften des Salmiaks.

TABELLE

über den Gehalt der wässrigen Salmiaklösungen von 17,5° C.

Proc. Salmiak	spec. Gewicht	Proc. Salmiak	spec. Gewicht	Proc. Salmiak	spec. Gewicht	Proc. Salmiak	spec. Gewicht.
28	1.081	21	1.062	14	1.042	7	1.021
27	1.079	20	1.059	13	1.039	6	1.018
26	1.076	19	1.056	12	1.036	5	1.015
25	1.073	18	1.053	11	1.033	4	1.012
24	1.070	17	1.050	10	1.030	3	1.009
23	1.067	16	1.047	9	1.027	2	1.006
22	1.064	15	1.045	8	1.024	1	1.003

Der Salmiak wird, wie schon oben erwähnt ist, von einigen Chemikern als chlorwasserstoffsaures Ammoniak, eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorwasserstoff $= NH^3 + HCl$, von anderen Chemikern als Chlorammonium, eine Verbindung des Ammoniums mit Chlor $= NH^4 + Cl$ betrachtet. Die verschiedenen Ansichten über Ammoniak und Ammonium und die Verbindungen derselben sind unter Liquor Ammonii caustici angegeben. Wenn Ammongas und Chlorwasserstoff (Salzsäuregas) zu gleichen Volumen gemischt werden, so ist der Erfolg Chlorammonium oder Ammoniumchlorid.

$$\underset{\text{Ammon}}{NH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Der Salmiak wirkt gelind reizend, die Secretion der Schleimhäute befördernd, den Schleim verflüssigend, diaphoretisch. Man giebt ihn zu 0,2—0,6 Gm. in nicht zu sehr entzündlichen katarrhalischen Leiden der Luft- und Verdauungswege. Aeusserlich in Umschlägen und Waschungen wirkt er zertheilend und beruhigend. Salmiakdämpfe werden bei langwierigen Bronchialkatarrhen eingeathmet. In erbsengrossen Stücken mit Salpeter erzeugt er beim Uebergiessen mit Wasser eine starke Temperaturerniedrigung. In der Technik wird der Salmiak in der Färberei, zum Löthen, beim Verzinnen gebraucht, wobei er gleichsam als Auflösungsmittel der Metalloxyde dient, auch bildet er einen Bestandtheil des Eisenkittes. In der Chemie ist die Anwendung eine sehr ausgebreitete.

Anwendung des Salmiaks

Der schwarze Ueberzug auf silbernen Löffeln, mit welchen Salmiakmixturen

eingenommen werden, ist ein basisches Silberchlorid, welches sich mit Aetzammonflüssigkeit leicht abwaschen lässt.

Prüfung des offic. Salmiaks.

Fixe Verunreinigungen erkennt man an dem Rückstande nach der Verflüchtigung des Salmiaks auf Platinblech über der Weingeistflamme. Die metallischen Verunreinigungen werden durch eine Trübung oder Färbung erkannt, welche Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium in der wässrigen Salmiaklösung erzeugen. Schwefelsäure wird durch Chlorbaryumlösung, welche damit einen weissen Niederschlag erzeugt, erkannt. Mechanische Unreinigkeiten verursachen eine trübe Lösung in Wasser. Die Lösung soll farblos und geruchlos sein. Da selbst der bestens raffinirte Salmiak entfernte Spuren Eisen enthält, so lässt die Pharmakopöe dieselben zu, indem sie sagt, dass nach Zusatz von Ferrocyankalium zu der nicht zu sehr verdünnten Lösung erst nach einiger Zeit also nicht sogleich) eine blaue Färbung eintreten dürfe.

Ammonium chloratum ferratum.

Eisensalmiak. Ammonĭum (Ammoniăcum) chlorātum ferrātum. Ammonĭum muriatĭcum martiatum s. ferruginosum. Flores Salis ammoniăci martiāles. *Fer ammoniacal. Muriate de fer ammoniacal. Fleurs ammoniacales martiales.*

Nimm: Salmiak sechzehn (16) Theile. Gelöst in zweiunddreissig (32) Theilen destillirtem Wasser werden ihnen zugemischt: drei (3) Theile Eisenchlorid-Flüssigkeit. Alsdann werde die Flüssigkeit in einem Porzellangefäss in der Wärme des Dampfbades unter beständigem Umrühren bis zur Trockne abgedampft und die rückständige Masse in ein Pulver verwandelt.

Er bilde ein pomeranzengelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser gänzlich lösliches Pulver, welches in 100 Theilen 2,5 Theile Eisen oder 7,25 Theile Eisenchlorid enthält.

Er muss in gut verschlossenen Gefässen an einem dunkelen Ort aufbewahrt werden.

Geschichtliches.

Schon im 15. Jahrhundert wird der Eisensalmiak von BASILIUS VALENTINUS als Arzneimittel erwähnt. Die älteren Chemiker erzeugten ihn durch Sublimation einer Mischung aus Salmiak und Eisenoxyd. Hierbei entwich Ammon und Wasser, und Salmiak mit Eisenchlorid sublimirten je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedenen Verhältnissen vereinigt. Durch das Verfahren, den Eisensalmiak aus seiner Auflösung durch Krystallisation herzustellen, erhält man gleichfalls ein Präparat von verschiedenem Eisengehalte, indem ein sehr grosser Theil des Eisenchlorids in der Mutterlauge zurückbleibt und die zuerst anschiessenden Krystalle weit eisenärmer sind, als die späteren. Das von der

Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren, die Lösung von Salmiak und Eisenchlorid durch Abdampfen einzutrocknen, giebt stets ein in seiner Zusammensetzung constantes Präparat.

Reiner Salmiak wird in der doppelten Menge heissem destill. Wasser gelöst und das vorgeschriebene Quantum Eisenchlorid oder Eisenchloridflüssigkeit dazu gemischt. Giebt die Mischung eine trübe Lösung, so wird sie warm filtrirt und dann ohne Unterbrechung in einer porzellanenen Schale im Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe bis zur Trockne eingedampft. Ueber 100°, also über den Kochpunkt des Wassers hinaus erhitzt, beginnt die Eisenchloridlösung sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Ausscheiden von Eisenoxyd zu zersetzen. Vermischt mit Salmiak scheint diese Zersetzung erst zwischen 110 bis 115° C. zu beginnen. Jeden Falls ist es zur Erlangung eines völlig auflöslichen Eisensalmiaks nöthig, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen, wie dies die Pharmakopöe auch vorgeschrieben hat. Ueber freiem Feuer ist ein Ueberhitzen der Salzmischung besonders gegen das Ende des Abdampfens gar zu leicht möglich. Weil die Lösung des Salmiaks ausblüht, indem die abscheidenden Krystalle über den Rand des Gefässes steigen, und ferner um die Abscheidung von eisenarmen Salmiakkrystallchen zu verhüten, ist ein Abdampfen der Salzlösung unter beständigem Umrühren nöthig. Metallene Geräthschaften müssen hierbei sorgsam vermieden werden, auch darauffallenden Sonnenschein, grelles Tageslicht sucht man, um die Bildung von Eisenchlorür zu verhüten, abzuhalten. Das völlig trockne, noch warme Salz wird in einem erwärmten porzellanenen Mörser schnell zerrieben und warm in seine Aufbewahrungsgefässe gebracht. Da der Eisensalmiak nur in kleinen Mengen in der Pharmacie gebraucht wird, bereitet man ihn im Laboratorium selbst.

Darstellung des Eisensalmiaks.

Der Eisensalmiak bildet ein krystallinisches orangegelbes oder pomeranzengelbes Salzpulver von scharfem herben, nicht säuerlichen Geschmacke, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und in 3 Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser klar und ohne Rückstand löslich ist. Die Lösung reagirt sauer. Dem Tageslicht ausgesetzt verändert er sich, indem er eine blässere Farbe annimmt und ein Theil des Eisenchlorids in Chlorür übergeht. Durch Uebergiessen des Eisensalmiaks mit Aetzkaliflüssigkeit wird Ammongas entwickelt und rothbraunes Eisenoxyd abgeschieden.

Eigenschaften des Eisensalmiaks.

Der Eisensalmiak scheint keine chemische Verbindung zu sein, weil er sich in Krystallen von ungemein verschiedenem Eisenchloridgehalte aus seinen Auflösungen ausscheidet. Bei Verdunstung einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure hat FRITSCHE ein Salz erhalten, welches der Formel $2(NH^4Cl) + Fe^2Cl^3 + 3HO$ entsprach.

Der Eisensalmiak vereinigt in sich die die Exsecretion der Schleimhäute befördernde Eigenschaft des Salmiaks mit denen des Eisens, ohne Stuhlverstopfung zu erzeugen. Er wird zu 0,1—06 Gm. bei Chlorose und gleichzeitiger geringer oder zu starker Absonderung der Schleimhäute, bei Bronchitis, skrofulösen Leiden, chronischen Leber- und Milzanschwellungen, Wassersucht, Rachitis etc. gegeben.

Anwendung.

Der Eisensalmiak wird völlig trocken und noch warm in trockne und erwärmte, nicht zu grosse Flaschen, die gut und dicht mit Korkstopfen verschlossen werden, gefüllt und vor Tageslicht geschützt aufbewahrt.

Aufbewahrung.

Prüfung des Eisensalmiaks. Eine besondere Prüfung des Eisensalmiaks hat die Pharmakopöe nicht angegeben. Wegen Vollständigkeit der Commentation mag folgendes erwähnt sein. Bleibt beim Auflösen in 3 bis 4 Th. Wasser ein rostfarbener Rückstand, so rührt dieser von Eisenoxyd her, entstanden in Folge einer zu starken Erwärmung beim Eintrocknen des Salzes. In der Lösung darf nach Ausfällung des Eisens mittelst überschüssiger Aetzammonflüssigkeit und nach geschehener Filtration Schwefelwasserstoff weder eine Trübung noch Färbung erzeugen. Eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink anzeigen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure würde Chlorbaryumlösung in der Eisensalmiaklösung eine Trübung hervorbringen. Ein Gehalt an freier Chlorwasserstoffsäure ist durch die weissen Nebel zu erkennen, welche sich um einen darübergehaltenen mit Aetzammonflüssigkeit befeuchteten Glasstab bilden. Entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumeisencyanidlösung zur wässrigen Lösung des Eisensalmiaks sofort eine blaue oder blau-grünliche Trübung, so enthält er Eisenchlorür.

Ammonium phosphoricum.

Phosphorsaures Ammonium (Ammon). Ammonphosphat. Ammonĭum phosphorĭcum. *Phosphate d'ammoniaque. Phosphate of ammonia.*

Farblose, durchscheinende Krystalle, oder ein weisses krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Weingeist, neutral oder wenig alkalisch.

In Wasser gelöst darf es weder durch Schwefelammonium, noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser verändert und auch nicht durch Chlorbaryum getrübt werden.

Geschichtliches. Das neutrale Ammonphosphat wurde 1846 von einem Arzte in Baltimore, T. H. Buckler, in den Arzneischatz eingeführt. Man stellte es gewöhnlich durch Neutralisation der Phosphorsäure mit Ammon und Eindampfen der Lösung zur Trockne dar. Da hierbei zugleich Ammon abdampft, so war das Resultat stets ein Salz von grösserer oder geringerer saurer Reaction.

Vorkommen. Das Ammonphosphat allein und mit anderen Phosphaten ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Harnes fleischfressender Thiere, auch ist es im Guano vorhanden.

Darstellung des offic. Ammonphosphats. Zwölf Th. Phosphorsäure von 1,120 spec. Gew. werden in einem porzellanenen Kasserol auf ein halbes Volum abgedunstet, nach dem Erkalten mit 40 Th. 90proc. Weingeist verdünnt und nun mit 6 Th. doppelter Aetzammonflüssigkeit (0,923 spec. Gew.) gemischt. Es fällt das basische Salz aus. Nach mehrstündigem Beiseitestellen sammelt man das Salz auf einem Filter oder

einem leinenen Colatorium, presst aus, breitet es in dünner Schicht zwischen Fliesspapier und lässt es 4—6 Tage an einem kaum lauwarmen Orte Ammon abdunsten. Dann bringt man es in eine porcellanene Schale, zerreibt es und macht es bei einer Temperatur von höchstens 35° C. völlig trocken. Das trockne Salz ist das neutrale, und bildet ein weisses alkalisch reagirendes Salzpulver.

In der vom Salze abgeschiedenen weingeistigen Flüssigkeit kann man das freie Ammon durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Ammon binden und den Weingeist gelegentlich durch Rectification wieder brauchbar machen.

Will man das Salz in Krystallen gewinnen, so dampft man die Phosphorsäure auf ein halbes Volum ein, macht sie mit doppelter Aetzammonflüssigkeit stark alkalisch, erhitzt bis zum Aufkochen und stellt einige Tage bei Seite. Soll die Mutterlauge wieder zur Krystallisation gebracht werden, so dampft man sie bis auf ein halbes Volum ein, macht sie mit doppeltem Aetzammon schwach alkalisch und stellt sie bei Seite.

Eigenschaften.

Das neutrale phosphorsaure Ammon bildet entweder rhombische tafelförmige Krystalle oder ein staubtrocknes, farbloses, geruchloses, schwach alkalisch reagirendes Salzpulver, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen oder beim Kochen seiner wässrigen Lösung Ammon ausdunstet. Es ist in 2,8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich, nicht in Weingeist und Aether. Erhitzt auf Platinblech schmilzt es zuerst, es verflüchtigt sich Ammongas, und zuletzt die Phosphorsäure.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2\,NH^4O, HO, PO^5$, es sind also 2 Aeq. Ammon, 1 Aeq. basisches Wasser und 1 Aeq. der gewöhnlichen (dreibasischen) Phosphorsäure zu neutralem Salze verbunden. Wird Phosphorsäure mit einem starken Ueberschusse Ammon versetzt, so entsteht basisches Ammonphosphat, $3\,NH^4O, PO^5$, welches an der Luft oder beim Erhitzen seiner Lösung Ammon abdunstet und in das vorhin erwähnte neutrale Salz übergeht. Beim Erhitzen der Lösung dieses letzteren Salzes entweicht ein weiteres Aequivalent Ammon, und es hinterbleibt ein saures Phosphat, $NH^4O, 2\,HO, PO^5$, welches endlich in der Glühhitze alles Ammon verliert und zuletzt ein Gemisch aus Meta- und Pyro-Phosphorsäure hinterlässt. Siehe auch unter Phosphorsäure.

Die moderne Chemie stellt folgende Constitutionsformeln auf:

Phosphorsäure	Basisches Ammoniumphosphat	Neutrales Ammoniumphosphat	Saures Ammoniumphosphat
$\left.\begin{matrix}PO''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix}PO''' \\ (NH^4)_3\end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix}PO''' \\ (NH^4)_2H\end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix}PO''' \\ (NH_4)\,H_2\end{matrix}\right\} O_3$
		oder	
$PO'''\begin{cases}OH \\ OH \\ OH\end{cases}$	$PO'''\begin{cases}O\,(NH_4) \\ O\,(NH_4) \\ O\,(NH_4)\end{cases}$	$PO'''\begin{cases}OH \\ O\,(NH_4) \\ O\,(NH_4)\end{cases}$	$PO'''\begin{cases}OH \\ OH \\ O\,(NH_4)\end{cases}$

Anwendung.

Die Wirkung des neutralen Ammonphosphats, das an und für sich in therapeutischer Beziehung den anderen Ammonsalzen ähnlich ist, soll sich auf Beseitigung der harnsauren Sedimente erstrecken. Man giebt es daher in allen chronischen Krankheiten, denen eine harnsaure Diathese zum Grunde liegt, besonders in den davon abhängenden Gicht- und Rheumaformen, gegen Harnsäure, Blasensteine; aber auch in anderen Fällen rheumatischer Leiden hat man das Mittel von eclatanter Wirkung befunden. Gabe 0,5—1,0—1,5 Gm.

In neuerer Zeit hat man es der Stärke beigesetzt, um den damit gestärk-

ten Kleiderstoffen das Brennen mit Flamme zu benehmen. Wie der Versuch ergiebt, ist es hier wenig wirksam.

Prüfung des offic. Ammonphosphats.

Die Reinheit des Salzes ergiebt sich aus der völligen Flüchtigkeit beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech. Die wässrige Lösung darf weder durch Schwefelammonium (Eisen, Blei etc.), noch mit Salzsäure stark sauer gemacht, durch Schwefelwasserstoff (Arsen, etwa aus der Phosphorsäure herrührend), ebenso durch Chlorbaryum (Schwefelsäure) verändert werden. Die Reaction der wässrigen Lösung darf nicht eine saure, sondern muss alkalisch oder neutral sein.

Amygdalae amarae.

Bittere Mandeln. Amygdălae amārae. Semen Amygdăli amarum *Amandes amères. Bitter almonds.*

Amygdalus communis Linn. α. **amara** DC.

Eiförmig-längliche, etwas zusammengedrückte Samen, mit häutiger, braungelblicher, pulverig bestäubter Samenschale; mit weissem, ölig-fleischigem, in zwei Samenlappen sich theilendem Embryo; von bitterem Geschmack, fast geruchlos, aber mit Wasser zerrieben einen eigenen Geruch verbreitend.

Alte, ranzige, wurmstichige Mandeln verwerfe man.

Amygdălus commūnis, Varietas: **amāra** Linn. Bittermandelbaum.
Synon. *Amygdalus amara* De Candolle.
Fam. **Amygdalĕae** Jussieu. Sexualsyst. **Icosandria Monogynia** L.

Geschichtliches.

Die bitteren Mandeln waren schon den Alten bekannt. Dioskorides erwähnt bereits in seiner Heilmittellehre die giftige Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. Die Bestandtheile derselben blieben bis Anfang dieses Jahrhunderts unbekannt, wo Bohm (1802) in Berlin im Destillat aus bitteren Mandeln die Gegenwart von Blausäure erkannte und 1803 Martres durch Destillation das flüchtige Bittermandelöl darstellte.

Herkommen.

Die bitteren Mandeln sind die Samen einer wenig unterschiedenen Spielart des gemeinen Mandelbaums, *Amygdalus communis*, variet. *amara* Linn. Diese Spielart ist von derjenigen, welche die süssen Mandeln liefert, in botanischer Beziehung kaum verschieden, nur sollen beim bittersamigen Mandelbaum die Blüthen häufiger kleiner und lebhafter roth, Griffel und Staubgefässe gleich lang und die Blattstiele mit Drüsen besetzt sein. De Candolle und Hayne sahen deshalb den bittersamigen Mandelbaum für eine besondere Art an und nannten ihn *Amygdalus amara.* Ueber die Frucht und Vaterland des Mandelbaumes siehe unter *Amygdalae dulces.*

Die bitteren Mandeln sind in der Gestalt und dem anatomischen Bau von den süssen Mandeln nicht oder kaum verschieden. Häufig ist die bittere Mandel etwas kleiner, oft auch weniger flach als die süsse. Dagegen sind sie in chemischer Beziehung von den süssen Mandeln total verschieden, denn sie haben beim Kauen einen bitteren Geschmack, sind an fettem Oele ärmer, an Emulsin reicher und enthalten jenen indifferenten und glykosidischen Stoff, Amygdalin, welcher in Berührung mit Wasser und Emulsin in Bittermandelöl und Blausäure (Cyanwasserstoff) umgesetzt wird. Eine genügende Charakteristik der bitteren Mandeln hat die Pharmakopöe gegeben.

Beschaffenheit der bitteren Mandeln.

Die meisten bitteren Mandeln werden von Nord-Afrika und dem südlichen Frankreich in den Handel gebracht, von welchen die aus Nord-Afrika kommenden kleinen Berberischen am meisten geschätzt werden, obgleich die grossen Sicilianischen einen ebenso grossen Amygdalingehalt aufweisen. Die Teneriffasorte ist gewöhnlich aus grossen und kleinen Samen zusammengemischt. Die im Preise billigeren, unter dem Namen „Pfirsichkerne" in den Handel gebrachten bitteren Samen von der im südlichen Russland und Ungarn heimischen Zwergmandel, *Amygdalus nana* LINN., und des gemeinen Pfirsichbaumes, *Persica vulgāris* Mill., bleiben in den Händen der Droguisten oder derjenigen, welche im Grossen fettes Mandelöl und Bittermandelwasser darstellen.

Handelswaare.

Zum pharmaceutischen Gebrauch und besonders zu Emulsionen müssen die den ganzen Mandeln beigemischten zerbrochenen oder weichen und beim Durchbrechen innen gelbfleckigen oder von Würmern angenagten ausgesucht und verworfen werden, auch soll man auf beigemischte süsse Mandeln Acht haben. In letzterer Beziehung hätte man einzelne Samen, welche sich vor den übrigen etwa durch Grösse hervorthun, zu durchbrechen und zu zerkauen.

Die Bestandtheile der bitteren Mandeln variiren quantitativ sehr. Es sind in Procenten 30—45 fettes Oel (welches mit dem Oel aus süssen Mandeln nicht völlig identisch ist), 25—35 Proteïnsubstanz (Emulsin und Legumin), 2—3 gummiähnliche Substanz, circa 5 Traubenzucker, 5—8 Samenschale, 9—12 Feuchtigkeit, 1,75—3 Amygdalin. BETTE fand in kleinen bittern Mandeln 2,2, in grossen bis 3 Proc. Amygdalin, GEISELER in Pfirsichkernen bis 3 Proc.

Bestandtheile der bitteren Mandeln.

Das Amygdalin *(Amygdalīna, Amygdalīnum)* ist ein den Pflanzenfamilien *Amygdalĕae* und *Pomacĕae* angehörender eigenthümlicher glykosidischer Stoff. In reichlichster Menge findet er sich in den bitteren Mandeln vor, ferner in den Kernen der *Amygdălus Persĭca* (Pfirsichbaum), der *Prunus Armeniăca* (Aprikosenbaum) und *Prunus Cerăsus* (Kirschbaum), in der Rinde, den Blättern und Blüthen von *Prunus Padus* und in *Prunus Lauro-Cerasus.*

Amygdalin.

Im Jahre 1830 fanden ROBIQUET und BOUTRON-CHALARD, dass weder Blausäure noch das ätherische Bittermandelöl, welche man durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser erhält, in den bitteren Mandeln präexistiren und dass ein darin enthaltener krystallisationsfähiger, für sich indifferenter Stoff, das Amygdalin, der Körper sei, welcher unter gewissen Umständen die gedachten Destillationsprodukte aus sich erzeuge.

Die Darstellung des Amygdalins beruht im Ganzen auf der grossen Löslichkeit desselben in heissem Weingeist und der Unlöslichkeit in Aether. Eine gute Sorte bitterer Mandeln wird gröblich gepulvert im Wasserbade oder Trockenschranke bis ungefähr zu 50—60° C. erwärmt, und dann in einer durch heisses Wasser erwärmten Presse

von dem fetten Oele befreit. Das Erwärmen der bitteren Mandeln ist ohne Einfluss auf das darin enthaltene Amygdalin und hat den Vortheil, das Auspressen des Oels zu erleichtern. Der ausgepresste Kuchen wird zu einem mittelfeinen Pulver zerstossen und durch ein Sieb geschlagen mit seinem 2fachen Gewichte starkem Weingeist in einem verzinnten Destillirgefässe bei einer Temperatur von ungefähr 80° digerirt. Die Digestion kann also im Wasserbade ausgeführt werden. Sie ist nach Verlauf von 6 Stunden beendigt. Die Mischung wird nun noch heiss auf ein leinenes Colatorium oder in einen leinenen nicht zu dichten Spitzbeutel gegossen, welcher tief in einen hohen kalten irdenen Topf hineinreicht. Nachdem die weingeistige Flüssigkeit abgelaufen ist, presst man den Rückstand mittelst der Presse aus, welcher nochmals mit einer ähnlichen Quantität Weingeist eben so lange digerirt und dann in gleicher Weise wie vorhin behandelt wird. Die weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Amygdalin, etwas fettes Oel, Zucker und Extraktivstoff enthalten, werden noch heiss filtrirt, dann in demselben Destillationsapparate bis ungefähr auf 1/8 ihres Volums eingeengt, der Rückstand im Wasserbade zur Syrupkonsistenz gebracht, hierauf in der 5fachen Menge heissem alkoholisirten Weingeist gelöst, in eine passende Flasche gegossen, mit einem ihm gleichen Volum starken Aethers durch Schütteln vermischt und ungefähr 30 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Von dem während dieser Zeit ausgeschiedenen Amygdalin wird die ätherische Flüssigkeit abgegossen und das Amygdalin, um das hartnäckig anhängende Oel vollständig aufzulösen und zu entfernen, mit ungefähr derselben Menge Aether gemischt, durchschüttelt und von dem Aether durch Abgiessen und Filtration (in einem bedeckten Trichter) gesondert. Das durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknete Amygdalin wird, um daraus den etwaigen Zuckergehalt zu beseitigen, mit seiner 6fachen Menge alkoholisirtem Weingeist einige Stunden an einem kalten Orte macerirt, in ein Filter gesammelt, mit etwas desselben Weingeistes nachgewaschen und nun in der 6fachen Gewichtsmenge heissem 95proc. Weingeist gelöst, die Lösung noch heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die Mutterlauge giebt noch einige Krystalle aus. Die gewonnenen Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliesspapier entfeuchtet, und da sie verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten, gewöhnlich zerrieben und im Wasserbade ausgetrocknet. Aus 200 Th. bitteren Mandeln gewinnt man durchschnittlich 4—6 Th. Amygdalin.

Eigenschaften des Amygdalins.

Das Amygdalin, vom Krystallwasser befreit, bildet ein weisses krystallinisches Pulver, aus Weingeist krystallisirt zarte weisse perlmutterglänzende krystallinische Schuppen. Es ist geruchlos, hat aber einen schwach bitteren, hintennach bittermandelähnlichen Geschmack. Es ist nicht flüchtig und schmilzt nicht beim Erhitzen. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt aus einer bei 40° gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Prismen, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. In kaltem Weingeist ist es sehr schwierig, in heissem aber leicht löslich. Aus seiner Lösung in 80procentigem Weingeist krystallisirt es mit 4 Aeq. Krystallwasser. In einer Wärme von 100—110° C. entweicht das Krystallwasser. In Contact mit Emulsin und Wasser bildet sich aus dem Amygdalin Blausäure, ätherisches Bittermandelöl und Zucker. Eine Lösung von 1,7 Grm. wasserfreiem Amygdalin in 100,0 Grm. *Emulsio Amygdalarum dulcium* ist hinsichtlich des Blausäuregehaltes der *Aqua Amygdalarum amararum* gleich.

Prüfung des Amygdalins auf Reinheit.

Amygdalin muss ohne Rückstand zu hinterlassen auf Platinblech verbrennen. Riecht es ranzig oder ist seine Auflösung in destill. Wasser opalisirend, so enthält es noch fettes Oel. Mit einer Emulsion aus süssen Mandeln vermischt muss es den Geruch nach bitteren Mandeln entwickeln. Conc. Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe.

Das Amygdalin ist ein Glykosid, ein Pflanzenstoff, der durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, Fermenten unter Aufnahme von Wasser in Zucker und andere Stoffe zerfällt. Im wasserleeren Zustande erhält es die Formel $C^{40} H^{27} NO^{22}$ oder $C_{20} H_{27} NO_{11}$. Es besteht also aus Kohlenstoff, Wasserstoff,

Stickstoff und Sauerstoff. Es ist ein völlig indifferenter Körper. Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Emulsin, den Eiweissstoff der süssen und bitteren Mandeln. Werden nämlich Amygdalin, Emulsin und Wasser gemischt, so zerfällt das erstere in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker.

	C	H	N	O
1 Aeq. Blausäure oder Cyanwasserstoff . . .	2	1	1	—
1 Aeq. Bittermandelöl	14	6	—	2
2 Aeq. Traubenzucker	24	24	—	24
1 Aeq. Amygdalin	C^{40}	H^{27}	N^{1}	$O^{22} + 4HO$.

Die Aeq.-Zahl des wasserfreien Amygdalins ist 457. 17 Grm. Amygdalin liefern 1 Grm. Cyanwasserstoff oder wasserleere Blausäure.

$$\begin{array}{ccc} CyH & & Amygdalin \\ 27 & : & 457 = 1 : x\ (= 17). \end{array}$$

Gleich dem Emulsin wirken in schwächerem Grade das Albumin des Mohn-, Rüb-, Senf-, Hanfsamens. Bei mehreren chemischen Zersetzungen des Amygdalins erzeugen sich aus den Elementen desselben Cyanwasserstoff und Ammoniak, während die anderen Elemente als Benzoylkörper, Zucker oder dessen Zersetzungsprodukte auftreten.

Das Amygdalin wirkt für sich allein nicht giftig, jedoch soll es für kleinere Thiere wie Hunde, Kaninchen in Dosen von 1,0—3,0 Grm. tödtend sein.

Aufbewahrung der bitteren Mandeln.

Die bitteren Mandeln werden, nachdem sie von den zerbrochenen und etwa zerfressenen Exemplaren, und durch Absieben vom Staube befreit sind, in hölzernen Kästen oder anderen hölzernen Gefässen auf der Materialkammer aufbewahrt.

Anwendung.

Bittere Mandeln werden hauptsächlich zur Darstellung des Bittermandelwassers verbraucht, seltner dienen sie als Zusatz bei Bereitung der Mandelemulsionen. Die Wirkung entspricht derjenigen der Blausäure, resp. des Bittermandelwassers, welchem letzteren gegenüber sie jedoch weit milder wirken. Gepulvert bilden sie oft einen Bestandtheil cosmetischer Waschpulver.

Amygdalae dulces.

Süsse Mandeln. Amygdălae dulces. Semen Amygdali dulce.
Amandes douces. Sweet almonds.

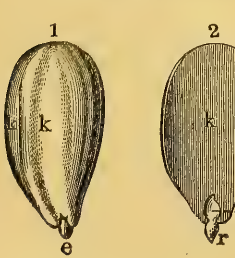
Amygdalus communis L. β. **dulcis** DC.

Den bitteren Mandeln ähnliche Samen, gewöhnlich aber grösser und flacher, von öligem süsslichem Geschmack, mit Wasser zerrieben geruchlos.

Alte, ranzige, wurmstichige Mandeln verwerfe man.

Amygdalus communis, varietas **dulcis** Linn. Süssmandelbaum.
Synon. **Amygdalus dulcis** De Candolle.
Fam. **Amygdaleae** Jussieu. Sexualsyst. **Icosandria Monogynia** L.

Der Mandelbaum, *Amygdalus communis*, existirt in unendlich vielen Spielarten. Er ist in allen Ländern des Mittelländischen Meeres einheimisch und wird hier, auch im südlichen Deutschland in mehreren Spielarten, welche theils süss, theils bittere Mandeln hervorbringen, kultivirt. Er trägt 1 bis 2 samige Steinfrüchte mit lederartig-trocknem, unregelmässig berstendem, bitter schmeckendem Fleische. Die Samen, aus der leicht zerbrechlichen Steinschale genommen, kommen unter dem Namen Mandeln in den Handel. Sie sind eiweisslose*), eiförmige, nach dem schmaleren Ende etwas zugespitzte, plattgedrückte, biconvexe, oder, wenn 2 Samen in einer Steinschale waren, mehr planconvexe Samenkerne, mit einer zimmtfarbigen, etwas scharfen, staubigen, der Länge nach flach gerunzelten lederartigen Haut bekleidet. Die Haut lässt sich leicht von den zwei weissen glatten zusammenhängenden Samenlappen trennen, wenn man die Mandeln in heisses Wasser taucht. Der Geschmack der Mandeln ist beim Kauen süsslich mild-ölig.



1) Mandelsamen, von der Testa befreit. *k* Samenblätter oder Kotyledonen. *e* Keimling oder Embryo. 2) Innere Fläche eines Samenblattes mit daran sitzendem Embryo. *r* Würzelchen, *g* Federchen.

Sehr alte Mandeln sind weniger schmackhaft. Eingeschrumpfte, stark runzlige, zerbrochene, wurmstichige, im Innern durchscheinende oder gelbfleckige, weiche, zähe, ranzig schmeckende müssen verworfen werden. Mandelbruchstücke sind gemeiniglich ranzig.

Die Mandeln werden ausgesucht, durch Abschlagen in einem Siebe vom Staube befreit und an einem trocknen Orte in hölzernen Gefässen aufbewahrt.

---

*) Eiweisslos, weil die Samenhaut nur den Embryo mit den Samenlappen umschliesst. Die beiden letzteren Gebilde enthalten zwar chemisch betrachtet Eiweissstoff, das botanisch betrachtete Eiweiss bildet dagegen einen begrenzten besonderen Körper neben Samenlappen und Embryo innerhalb der Samenhaut.

Im Handel unterscheidet man mehrere Handelssorten. Als die besten schätzt man die langen Mandeln von Malaga. In der Güte schliessen sich diesen die aus Spanien kommenden Valencer und Alicantemandeln und die aus Italien kommenden Ambrosin- und Florenzmandeln an, auch die Commun- und Puglieser-Mandeln. Dagegen sind eine niedrige Waare die aus Nordafrika kommenden kleinen und unansehnlichen Berberischen Mandeln, denen die Deutschen folgen, welche frisch wohl brauchbar sind, durch Liegen und Trocknen aber sehr an Wohlgeschmack verlieren. Die sogenannten Krach- oder Knackmandeln sind Mandeln in der Steinschale von einer Mandelbaumvarietät mit weicher Steinschale.

Handelssorten.

In 100 Th. bestehen die süssen Mandeln durchschnittlich aus 8 Feuchtigkeit, 6 Samenhaut, 45—55 fettem Oele, 3 gummiartigem Stoff, 6 Zucker, 20—25 Proteïnkörpern (Emulsin, Legumin oder Pflanzencaseïn), 5 Aschentheilen. Die Samenhaut enthält kleine Mengen Gerbstoff. Unter den Aschenbestandtheilen soll auch Alaunerde vorkommen.

Bestandtheile der Mandeln.

Das Emulsin der Mandeln, von ROBIQUET Synaptas (συνάπτω, ich verbinde, d. h. in den Mandeln Oel und Wasser) genannt, rangirt nach seinem chemischen Verhalten zwischen Pflanzen-Albumin und Pflanzen-Caseïn (Legumin) und ist dadurch ausgezeichnet, ein Fermentkörper für das Amygdalin zu sein. (Siehe oben S. 242). Heisser Weingeist und auch eine Temperatur von 100° zerstört diese Eigenschaft.

Beim Zerreiben der Mandeln mit Wasser entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, Emulsion, welche in der Ruhe an ihrer Oberfläche ähnlich der thierischen Milch einen dicken, das fette Oel enthaltenden Rahm absetzt. Eine Mandelemulsion wird durch Wärme, Säuren, Weingeist etc. coagulirt. Das Coagulum enthält dann das Emulsin und Caseïn, die den Molken entsprechenden Theile enthalten Gummi, Zucker, Extraktivstoff. Durch Gährung verdorbene Emulsionen enthalten kleine Mengen Essigsäure und Milchsäure. In einer Emulsion befindet sich das fette Oel in mikroskopisch kleinen Kügelchen suspendirt wie in der thierischen Milch das Fett.

Die süssen Mandeln werden meist nur als ein wohlschmeckendes Vehiculum anderer Arzneistoffe angewendet. Von der Samenschale befreit und mit Zucker und Pomeranzenblüthenwasser zu einem zarten Brei zerstossen liefern sie die Mandel-Orgeade. In Pulvermischung mit Florentinischer Veilchenwurzel, Talksteinpulver und ätherischen wohlriechenden Oelen dienen sie als cosmetisches Waschpulver. Aus einer Mandelemulsion wird der *Syrupus emulsivus* bereitet.

Anwendung.

Amylum Marantae.

Marantastärke. Pfeilwurzelmehl. *Arrow-root* (spr. ärro-ruht).

Maranta arundinacea L.

Ein höchst feines, weisses, mattes, geruch- und geschmackloses, in kaltem Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, welches mit sechsundneunzig Theilen kochendem Wasser einen etwas dünnen, durchsichtigen Schleim giebt, der auf Zusatz von Jod eine violettblaue Farbe annimmt. Die mit zehn Theilen einer Mischung aus zwei Theilen Salzsäure und einem Theil Wasser zehn Minuten hindurch geschüttelte Marantastärke muss sich zum grössten Theile unverändert abscheiden; es darf weder eine Gallerte entstehen, noch ein Krautgeruch, vergleichbar dem Geruche frischer unreifer Bohnenhülsen, hervortreten.

Nicht selten kommen im Handel unter demselben Namen das Stärkemehl von *Curcuma leucorrhiza* und *angustifolia* Roxb. aus Malabar und das Stärkemehl von *Manihot utilissima* Pohl aus Brasilien vor, welche unter einem zusammengesetzten Mikroskop sich leicht unterscheiden lassen. Es sind nämlich die Körnchen der Marantastärke eiförmig oder oval, mit deutlichen übereinanderliegenden Schichten und in der Gegend des breiteren Durchmessers mit einer Querspalte oder einem sehr häufig excentrischen Punkte versehen. Das Curcumastärkemehl besteht aus flachen, eiförmigen oder eiförmig-länglichen, an dem einen Ende stumpfen, an dem anderen mehr oder weniger spitzen und hier mit einem äusserst excentrischen Punkte, und auch mit anliegenden, halbmondförmigen, unzähligen und sehr zarten Schichten versehenen Körnchen. Das Manihotstärkemehl besteht aus ursprünglich zwei, drei bis vier zusammenhängenden Körnchen, welche im Trocknen sich trennen und dann eine paukenförmige Gestalt aufweisen, welche auch mit einem centralen Punkte und concentrischen Schichten versehen sind.

Man sehe sich vor, dass sie nicht mit Kartoffelstärke verfälscht sei, welches bei der oben erwähnten Reaction eine dicke, nach frischen unreifen Bohnen riechende Gallerte ausgiebt und unter dem zusammengesetzten Mikroskope mehr oder weniger eiförmige, an dem einen Ende stumpfe, an dem anderen Ende ziemlich spitze und hier mit einem excentrischen Punkte, um welchen unregelmässige concentrische Schichten laufen, versehene Körnchen aufweist.

Maranta arundinacea Linn.

Fam. **Cannaceae** Endlicher. Sexualsyst. **Monandria Monogynia** Linn.

Die Marantastärke ist erst seit Anfang dieses Jahrhunderts als Handelswaare nach Europa gebracht. Wenngleich sie als Nahrungsmittel oder Medicament vor anderen Stärkemehlarten nichts voraus hat, so ist sie doch wegen des durchsichtigen dünnen geschmacklosen Schleimes, welchen sie mit kochendem Wasser giebt, mit Vorliebe benutzt worden.

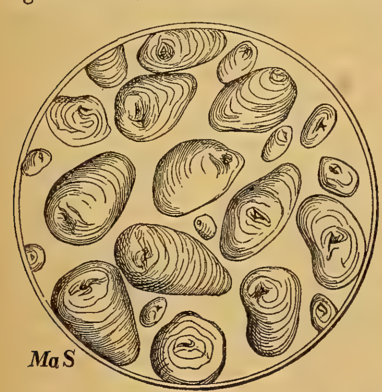
Die Mutterpflanzen der echten Marantastärke sind *Mranta arundinacĕa* LINN. und *Maranta Indĭca* RÖMER et SCHULT. Diese Gewächse kommen auf den Westindischen Inseln Martinique, Guadeloupe, Jamaika u. a. wild vor, auch kultivirt man sie daselbst so wie in Ostindien und auf Ceylon. Die Marantastärke wird aus den mit häutigen Scheiden besetzten Wurzelstöcken jener Rohrgewächse in ähnlicher Art wie das Stärkemehl der Kartoffeln gewonnen. Die geschätztesten Sorten des Handels sind Bermuda-Arrow-root und St. Vincent-Arrow-root.

Eigenschaften der Marantastärke.

Die Marantastärke, Bermudasorte, ist ein mattweisses, geruch- und geschmackloses, sehr feines Pulver und nur unter der Lupe erkennt man kleine glänzende Bläschen. Sie giebt mit 100 Th. heissem Wasser einen geruch- und farblosen, durchsichtigen, erkaltet mehr durchscheinenden, schwach bläulich weissen, nicht konsistenten sondern schleimähnlichen Kleister. Die Pharmakopöe spricht von einer Lösung in 96 Th. Wasser, denn früher machte man die Lösung aus 1 Drachme der Stärke in 96 Drachm. oder einem Medicinalpfunde Wasser. Dem Unzengewicht zu Ehren hat man wahrscheinlich das Verhältniss von 1 : 96 beibehalten. Zwischen den Fingern oder beim Zerreiben knirscht die Marantastärke wie jedes andere Stärkemehl. Sie ist specifisch schwerer als andere Stärkemehlarten.

Prüfung.

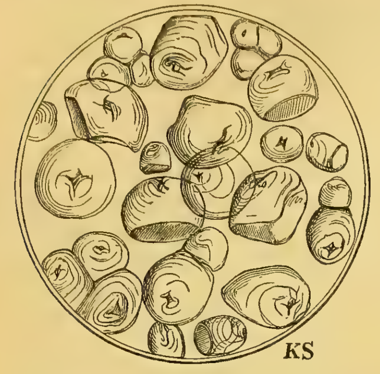
Die Marantastärkemehlkörnchen, unter dem Mikroskop betrachtet, sind im Ganzen kleiner als die der Kartoffelstärke, welche am häufigsten als Verfälschung angetroffen wird. Bei letzteren sind die Schichten scharf hervortretend und daher auffallend sichtbar, bei ersteren dagegen sind diese Schichten sehr zart und wenig sichtbar. Statt des punktförmigen Nabels oder Kernes des Kartoffelstärkekörnchens, zeigt sich an dem Körnchen der Marantastärke eine kurze, selten 3 bis 4strahlige Querspalte oder eine kleine runde schattige Vertiefung, meist in der Mitte oder dem stumpferen Ende zu, während der Nabel bei den Körnchen der Kartoffelstärke fast immer am spitzeren Ende liegt. Unter dem Namen Arrow-root kommen aber auch noch andere Stärkemehlarten in den Handel oder die Marantastärke ist damit vermischt, ohne dass damit eine Substituirung oder Verfälschung von Seiten der Verkäufer beabsichtigt ist. Stärkemehlarten, die die Marantastärke ersetzen, sind z. B.



Marantastärkemehlkörnchen 400 mal vergrössert.

Das Brasilianische Arrow-root, Tapiocca, Kassavastärke (s. Fig. auf umstehender Seite), welches im wärmeren Amerika aus den Knollen der *Manĭhot utilissĭma* POHL (*Jatrŏpha Manihot* L.) und *Manihot Aipi* POHL, zweier Euphorbiaceen, gewonnen wird. Es ist ein schmutzig mattweisses, sehr feines Pulver. Die Körnchen sind denen der Marantastärke ähnlich, jedoch mehr paukenförmig oder abgestumpft-dreieckig gestaltet oder an der Grundfläche mit zwei bis vier sich schneidenden Flächen abgestumpft. Auf ihrer Grundfläche liegend erscheinen sie kugelig. Die concentrischen Schichten sind sehr zart und undeutlich.

Das Malabar-, Bombay- oder Curcuma-Arrow-root, Tikor, Tikmehl, wird in Ostindien aus den Wurzelstöcken und Wurzeln von *Curcuma leucorrhiza* Roxb., *C. angustifolia* Roxb. und anderen Curcumaarten gewonnen. Es





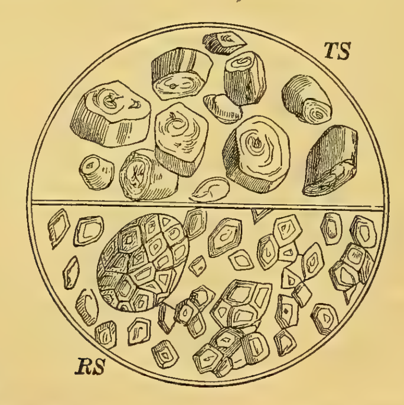
Cassavastärkemehlkörnchen 400 mal vergrössert.



Curcuma-Arrow-root 400 mal vergrössert.

ist ein mattweisses feinkörniges Pulver, das beim Drücken zwischen den Fingern nur schwach knirscht. Die Stärkemehlkörnchen sind verschieden gestaltet, flach, scheibenförmig, langgezogen in eine, auch in zwei und mehr stumpfe Spitzen auslaufend. Der Nabel liegt an der äussersten Spitze und ist von sehr zarten wenig sichtbaren concentrischen Schichten umgeben.

Tahiti- oder Tacca-Arrow-root wird von *Tacca pinnatifida* und *oceanica* Forst. abgeleitet. Es ist dem Brasilianischen Arrow-root sehr ähnlich, soll aber einen schwachen Geruch nach Schimmel haben. Die Körnchen sind



RS. Reissstärkemehl 400 mal vergrössert.

TS. Tacca-Arrow-root 400 mal vergrössert.

theils eckig, theils haben sie gerade Seitenflächen. Diese Sorte trifft man selten im Handel.

Verfälschungen können in Stärkemehlarten anderer Pflanzen bestehen. Die Kartoffelstärke (vergl. S. 250) ist durch die Gestalt und Beschaffenheit ihrer Körnchen sehr leicht zu erkennen. So ist es auch mit dem Reissstärkemehl, das sich durch die eckige Form seiner Körnchen, die theils in Kügelchen zusammenhängen, erkennbar macht. Beigemischte erdige Substanzen erforscht man, wie unter *Amylum Tritici* angegeben ist.

Die Pharmakopöe hat auch eine empirische Methode der Prüfung auf beigemischte Kartoffelstärke angegeben. Die Kartoffelstärke mit kaltem Wasser angerieben und dann mit kochendem Wasser gemischt giebt einen Kleister, welcher einen Geruch nach frischen unreifen Bohnen ausduftet. Derselbe Geruch, gleichzeitig aber auch eine gelatinöse Masse resultirt, wenn man 1 Gm. des Stärkemehls mit einem Gemisch aus 6,6 CC. reiner officineller Salzsäure und 3,3 CC. Wasser übergiesst und 10 Minuten schüttelt. Marantastärke giebt hier keine Gallerte. Kartoffelstärke bildet gegen das Licht gehalten ein glänzendes, Marantastärke ein mattes Pulver.

Aufbewahrung.

Da jedes Stärkemehl leicht Gerüche anzieht und riechende Stoffe auf der Oberfläche seiner Körnchen verdichtet, so ist seine Aufbewahrung in gut geschlossenen Gefässen (am besten in Blechgefässen) erforderlich.

Amylum Tritici.

Weizenstärke.

Triticum vulgare Villars.

Eine käufliche Waare in unregelmässigen eckigen Stücken, welche zerrieben ein höchst feines, bläulich-weisses, mattes, geruch- und geschmackloses, in kaltem Wasser und Weingeist unlösliches Pulver liefert. Unter dem zusammengesetzten Mikroskope besteht sie aus linsenförmigen oder fast nierenförmigen, in der Grösse sehr verschiedenen, mit einem centralen Punkte und undeutlichen concentrischen Schichten gezeichneten Scheibchen. Die Weizenstärke giebt mit sechsundneunzig Theilen kochendem Wasser einen etwas milchigen weissen Schleim, welcher sich auf Zusatz von Jod violettblau färbt; mit zehn Theilen einer Mischung aus zwei Theilen Salzsäure und einem Theil Wasser geschüttelt giebt sie eine geruchlose Gallerte.

Triticum vulgare Villars. Weizen.
Fam. **Gramineae-Hordeaceae**. Sexualsyst. **Triandria Digynia** Linn.

Geschichtliches.

Die alten Griechen kannten bereits das Stärkemehl des Getreides. Sie bereiteten es aus den durch Einweichen in Wasser gelockerten Weizenkörnern und nannten es Amylon (τὸ ἄμυλον, scilicet ἄλευρον), also ein Mehl, das ohne Mühle gewonnen ist. Plinius nennt die Einwohner der Insel Chios als Erfinder der Darstellung des Stärkemehls.

Vorkommen.

Das Stärkemehl ist ein Produkt der Vegetation und findet sich sehr verbreitet in den Zellen der Pflanzen, in Wurzeln, Zwiebeln, Knollen, in den Samen und Früchten der Getreidearten, Leguminosen, der Kastanien, Eicheln etc. in dem Marke der Palmen.

Darstellung. Bei uns kommen besonders Weizenstärke und Kartoffelstärke im Handel vor. Für pharmaceutische Zwecke wählt man gemeiniglich die reinere weissere Weizenstärke.

In den Stärkefabriken verwendet man sowohl das Mehl, als auch den ganzen Samen des Weizens. Weizenmehl wird mit ungefähr halb so viel Wasser zu einem festen Teige geknetet und dieser in Sieben, welche in Oeffnungen von Fässern hängen, unter Darauffliessenlassen von kaltem Wasser und Kneten mit den Händen oder dazu eingerichteten Walzwerken ausgewaschen. Das Stärkemehl haltende Wasser, Stärkewasser, fliesst durch die Siebe in die Fässer und aus diesen durch Rinnen in einen Behälter, Absüssbottig, in welchem man es 24 Stunden zum Absetzen stehen lässt. Die über dem abgesetzten Stärkemehl stehende klare Flüssigkeit, welche Dextrin, Eiweiss, Zucker und andere Stoffe enthält, wird abgelassen. Das Stärkemehl enthält noch etwas Kleber, welcher es zum Stärken von Wäsche oder zur Anwendung bei Appreturen untauglich macht. Diesen Rest von Kleber zerstört man durch Gährung. Zu dem Ende wird das Stärkemehl mit seinem 3fachen Volum Wasser angerührt und mit 5 Proc. sauergewordenem Wasser aus einer früheren Operation vermischt bei einer Temperatur von 25° eine Woche der Gährung überlassen, wobei sich neben Weingeist und Kohlensäure auch Milch- und Essigsäure erzeugen. Letztere Säuren lösen die Klebertheile auf. Das Stärkemehl wird nun mit reinem Wasser öfters ausgewaschen und aufs Neue mit Wasser angerührt zum Absetzen stehen gelassen. Das abgesetzte Stärkemehl ist oberhalb mit einer etwas grauen Schicht (feiner Kleientheile) bedeckt, welche als weniger reines Stärkemehl abgenommen wird. Die untere weisse Schicht wird in mit Leinwand überzogene Körbe gebracht, damit das anhängende Wasser abtröpfeln kann, oder gepresst und dann auf Gypsplatten oder auf geflochtenen Horden getrocknet. Die an der Luft in grösseren Kuchen getrocknete Stärke zersplittert allmälig in 4eckige säulenförmige Stücke.

Werden statt des Weizenmehls die ganzen Weizenkörner genommen, so weicht man diese in Wasser ein, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Dann werden sie zwischen Walzen zerquetscht und in einer Bütte mit Wasser gemischt, so dass ein dünner Brei daraus entsteht. Man überlässt nun das Ganze der Gährung, bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat. Durch Ausdrücken, Kneten und Waschen in Haarsieben sondert man das Stärkewasser ab.

Zur Bereitung der Stärke aus Kartoffeln werden diese sorgfältig gewaschen, zerstampft oder zerrieben und mit Wasser angerührt einen Tag über stehen gelassen. Hierauf rührt man sie unter stetem Schütteln durch ein Haarsieb. Aus dem abgelaufenen Wasser setzt sich das Stärkemehl ab, welches durch öfteres Waschen gereinigt und dann getrocknet wird. Alle Bestandtheile der Kartoffeln bis auf die Stärke und die Faser lösen sich im kalten Wasser auf. Die feinere Stärke dringt durch das Sieb, während die Faser in demselben zurückbleibt. 100 Pfd. Kartoffeln geben 12—15 Pfd. Stärkemehl. 100 Pfd. Weizenmehl geben gegen 40 Pfd. Stärkemehl erster und gegen 15 Pfd. zweiter Qualität.

Eigenschaften. Das Weizen-Stärkemehl bildet matte, aber sehr weisse pulvrige, mit den Fingern schwer zu zerdrückende, grössere oder kleinere formlose Stücke. Gepulvert ist sie ein mattweisses zartes Pulver mit einem schwachen bläulichen Schimmer. Unter der Loupe bei greller Beleuchtung glänzen die Stärkemehlkörnchen, jedoch nicht in dem Maasse, wie die der Kartoffelstärke. Der mit 100 Th. Wasser daraus bereitete Kleister ist weisslich, wenig durchscheinend mit bläulichem Schiller.

Wenn die Pharmakopöe von einem mit 96 Th. Wasser zu bereitenden Schleime spricht, so hat sie das alte Unzengewicht noch beibehalten, nach welchem 1 Drachme des Stärkemehls mit 96 Drachmen (= 1 Medicinalpfund) Wasser dasselbe leistete. Es hält manchmal recht schwer, vom Altgewohnten sich zu trennen.

Unter dem Mikroskope zeigen die Weizenstärkemehlkügelchen eine mehr oder weniger rundliche Form und Durchsichtigkeit.



Weizenstärkemehlkügelchen
300 mal vergrössert.



Kartoffelstärkemehlkügelchen
200 mal vergrössert.

Das Kartoffelstärkemehl bildet pulvrige krümliche Stücke, die sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Pulver ist feinkörnig, im Sonnenlichte seidenglänzend, aber weniger weiss als das Weizenstärkemehl. Der mit Wasser daraus bereitete Kleister ist durchscheinend mit grauem Farbenton. Unter dem Mikroskope findet man die Kartoffelstärkemehlkörner grösser als die der Weizenstärke, mehr oval oder birnförmig und mit schalenförmigen, um einen (oder zwei) gewöhnlich am schmäleren Theile liegenden Mittelpunkt (Kern oder Nabel genannt) laufenden Linien gezeichnet. Die Kartoffelstärke ist specifisch schwerer als die Weizenstärke.

Unter Stärkemehl versteht man den chemisch indifferenten, geruch- und geschmacklosen, nicht krystallisirbaren Stoff aus der Reihe der Kohlehydrate, welcher in der Pflanzenzelle sich bildet und mit Jod unter Beihilfe von Wasser eine blaugefärbte Verbindung eingeht. Das Stärkemehl besteht aus kleinen Körnchen oder Kügelchen und diese aus concentrisch übereinandergelagerten Schichten, die beim Erwärmen besonders hervortreten. Das spec. Gew. ist durchschnittlich 1,5. An der Luft verändert sich das Stärkemehl nicht. In kaltem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform ist es unlöslich. Mit Wasser von 70° quillt es auf und bildet den sogenannten Kleister. In diesem Zustande ist es jedoch nicht in Lösung, sondern hält das Wasser wie ein Schwamm zurück. Der Kleister verwandelt sich bei 160—180° in Dextrin und dann in Zucker. An der Luft wird er sauer unter Bildung von Milchsäure. Die Stärke enthält 15—20 Proc. Wasser, das bei 125° C. vollständig entweicht. Bis zu 260° erhitzt geht sie in Dextrin über und wird in Wasser löslich. Verdünnte Säuren, Diastase, Magensaft, Speichel führen sie in Dextrin und Zucker über. Die Zusammensetzung des Stärkemehls entspricht der Formel $C^{12} H^{10} O^{10}$.

Das Stärkemehl enthält oft noch kleine Mengen einer Substanz, welche zum geringen Theile in warmen Wasser löslich ist und seiner chemischen Natur nach zwischen Stärkemehl und Dextrin die Mitte hält. Sie wurde von SCHULZE Amidulin genannt. Durch Jod wird sie ebenfalls blau gefärbt.

Anwendung.

Die Aerzte geben das Stärkemehl als reizlinderndes einhüllendes Mittel in Form von dünnem flüssigen Kleister. Das Pulver dient oft als Excipiens von starkwirkenden oder unlöslichen pulvrigen Substanzen. Aeusserlich dient das Stärkemehl in Form von flüssigem Kleister in Klystieren (bei Durchfall, Ruhr), fein gepulvert als austrocknendes Streupulver auf nässende Flechten, in Wunden etc. Das Stärkemehl ist ein Nahrungsmittel und gehört zu den Respirationsmitteln. Speichel und Magensaft verwandeln es in Dextrin und Zucker, und diese gehen auf dem ferneren Assimilationswege in Milchsäure, endlich in Buttersäure über. Für Bereitung von Gebäck wird das gepulverte Weizenstärkemehl

häufig in den Apotheken unter dem Namen weisser Puder, Amidon gefordert. In der Technik wird es zum Verdicken der Farben, zum Appretiren und Steifen der Zeuge, zur Darstellung von Dextrin, Stärkezucker, Stärkesyrup, und als Kleister zum Kleben benutzt.

Prüfung.

Zum medicinischen Gebrauch wendet man das Weizenstärkemehl als das reinere und bessere an. Eine Substituirung oder Verfälschung mit Kartoffelstärkemehl lässt sich sehr leicht durch das Mikroskop nachweisen. Andererseits giebt Kartoffelstärke 1 Gm. mit 6,6 CC. offic. Salzsäure und 3,3 Wasser 10 Minuten umgeschüttelt eine nach unreifen Bohnenhülsen riechende Gallerte. Beigemischtes Stärkemehl von Mais und Reis ist zu übersehen, weil dieses sei-



Maisstärkemehlkörnchen
400 mal 200 mal
vergrössert.



Reisstärkemehlkörner, einzeln und zusammenhängend.
300 mal vergrössert.

nem Werthe und der Beschaffenheit nach dem Weizenstärkemehl gleichkommt. Zu den Verfälschungen gehört Wasser. Der Feuchtigkeitgehalt darf nicht über 15 Proc. hinausgehen. Die Verflüchtigung des Feuchtigkeitswassers ist bei 125—135° C. vollständig. Trocknet man im Wasserbade, so darf der Trockenverlust höchstens 10 Proc. betragen. Die Menge der Aschenbestandtheile soll nicht über 0,8 Proc. hinausgehen. Man hat Gyps, Kreide und andere Substanzen in der Stärke vorgefunden. Schüttelt man die zerriebene luftfeuchte Stärke mit Chloroform, so setzen sich die mineralischen Substanzen zu Boden, die Stärke aber schwimmt anfangs oben auf. Durch einen kleinen Zusatz von Ultramarin giebt man häufig der Stärke einen bläulichen Ton, doch dürfte dieser Zusatz die Brauchkarkeit der Stärke schwerlich behindern, da er zu gering ist.

Behufs annähernder Bestimmung des überschüssigen Feuchtigkeitgehalts einer Stärke ex tempore, angenommen, dass der Wassergehalt einer gut lufttrocknen Stärke nicht über 12 Proc. hinausgeht, verfährt man wie folgt: Man vermischt 50 Gm. der Stärke mit 100 Gm. eines 88—90proc. Weingeists von bekanntem spec. Gewicht, schüttelt öfter um, filtrirt nach einer Stunde und bestimmt das spec. Gewicht des Filtrats. Die Differenz der beiden spec. Gewichte *minus* 1 giebt den Wassergehalt über den normalen Wassergehalt an. Diese Rechnung ist bis 20 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt insoweit eine richtige, als der wirkliche Wassergehalt um circa 0,3 Proc. grösser oder kleiner sein kann. Bei 20 bis 25 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt fällt in der Rechnung das *minus* 1 weg, bei 26—30 Proc. verwandelt man das *minus* 1 in *plus* 1.

Hätte man 50 Gm. Stärke mit 100 Gm. Weingeist von 0,835 spec. Gew. bei 17,5° C. während einer Stunde einige Male durchschüttelt, dann den Weingeist abfiltrirt und dieser zeigte nun bei 17,5° C. ein spec. Gew. von 0,846, so enthält die Stärke (0,846—0,835 = 11—1 =) 10 Proc. Wasser über den normalen Wassergehalt (von 12 Proc.).

Zeigte der abfiltrirte Weingeist ein spec. Gew. von 0,857, so enthielt die Stärke (0,857—0,835 = 22) 22 Proc. Wasser ausser dem normalen Gehalt.

Antidotum Arsenici.

Gegengift der arsenigen Säure. Arsenikantidót. Antidŏtum Arsenĭci (Fuchsĭi). In Stelle des Liquor Ferri hydrĭco-oxydāti.

Nimm: Schwefelsaure Eisenoxyd-Flüssigkeit sechzig (60) Theile, gemeines Wasser hundertzwanzig (120) Theile. Nach der Mischung setze ihnen hinzu: sieben (7) Theile gebrannte Magnesia, welche vorher innig mit hundertzwanzig (120) Theilen gemeinem Wasser zusammengerieben sind, und schüttele anhaltend durch einander, bis ein gleichmässiger und zarter Brei entstanden ist.

Es werde nur zur Dispensation bereitet.

Vorräthig sollen ungefähr 500 Gramm der schwefelsauren Eisenoxyd-Flüssigkeit und 150 Gramm gebrannter Magnesia gehalten werden.

Geschichtliches.

Fast vor 200 Jahren empfahlen die Aerzte Eisentinte als Gegenmittel des Arseniks. Vor circa 4 Decennien erwarben sich BUNSEN und BERTHOLD das grosse Verdienst, die antidotarische Wirkung des frisch gefällten Eisenoxydhydrats bei Vergiftungen mit Arsenik zu erkennen und zu constatiren. Die frühere *Pharmacopoea Borussica* (ed. VI) liess das mittelst Aetzammons frisch gefällte Eisenoxydhydrat unter Wasser vorräthig halten, jedoch stellte sich nach einiger Zeit der Aufbewahrung eine physikalische Veränderung des Präparats und damit ein Verlust an antidotarischer Wirkung heraus. Desshalb liess die folgende Ausgabe derselben Pharmakopöe die Fällung durch Mischung von 30 Th. Eisenchloridflüssigkeit, verdünnt mit 130 Th. Wasser, und 7 Th. gebrannter Magnesia, welche mit 133 Th. Wasser angerührt war, vor der Dispensation oder *ex tempŏre* vornehmen. Die letzte Ausgabe der Hannöverschen Pharmakopöe hatte bereits eine der obigen Vorschrift der *Ph. Germanica* ähnliche aufgenommen. In allen diesen Fällen war in der Vorschrift stets aber die wesentlichste Bedingung zur Darstellung eines wirksamen Präparats theils noch nicht gekannt, theils aber auch übersehen. Auch unsere Deutsche Pharmakopöe hat sich (trotz der Andeutungen in meinem Commentar zur 7. Ausgabe der Preuss. Ph.) derselben Unterlassungssünde schuldig gemacht. Das vorliegende Präparat und das ohne jeden triftigen Grund von der Oesterreichischen Pharmakopöe auch mit *Antidotum Arsenici albi* bezeichnete Magnesiahydrat (ein vorräthiges Gemisch aus 70 Th. gebrannter Magnesia und 500 Th. destillirtem Wasser) wolle man nicht mit einander verwechseln.

Darstellung des Arsenantidots.

Wie unter *Ferrum oxydatum fuscum* erwähnt ist, giebt es, wenn man von den Zwischenstufen absieht, drei Eisenoxydhydrate, welche sich physikalisch, theils auch chemisch von einander unterscheiden. Von diesen ist es das braune oder amorphe Oxydhydrat ($Fe^2O^3, 3HO$), welches sich dadurch auszeichnet, dass es schnell und leicht mit verdünnten oder schwachen Säuren Verbindungen eingeht, aber auch eine grosse Neigung hat, in das braunrothe oder metamorphe Eisenoxydhydrat ($Fe^2O^3, 2HO$) überzugehen, welches sich langsamer und schwieriger mit den schwächeren Säuren verbindet. Dieser Uebergang aus dem amorphen in den metamorphen Zustand wird theils durch längeres

Aufbewahren, theils durch Wärme, welche über die mittlere Temperatur selbst nicht weit hinausgeht, sehr befördert; und endlich ist das durch Wärme in den krystallinischen Zustand übergegangene Eisenoxyd (Fe^2O^3, HO) der Verwandtschaft zu schwachen Säuren fast bar. Bei der Darstellung des Arsenantidots, das nothwendig die Eigenschaft haben muss, schnell die Säuren des Arsens zu binden und unschädlich zu machen, liegt die Erreichung des amorphen Eisenoxydhydrats in erster Linie. Dies geschieht auch, wenn man die kalte verdünnte Eisensalzlösung mit der kalten dünnen Magnesiaflüssigkeit mischt. Wenn man die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Flüssigkeiten, jede von 17,5° C., also von mittlerer Temperatur mischt, so entwickelt sich eine Verbindungswärme von circa 10° C., und die Temperatur der Mischung steigt bis auf 28° C., eine Temperatur, welche die Bildung des metamorphen Eisenoxydhydrats wesentlich unterstützt. Das Gemisch enthält dann nicht mehr allein Fe^2O^3, 3 HO, sondern auch ein Gemisch von Fe^2O^3, 3 HO mit Fe^2O^3, 2 HO, welches allerdings immer noch die Säure des Arsens bindet, aber doch etwas langsamer als das erstere Hydrat. Der chemische Versuch bestätigt dies. Würde man nach dem Vorbilde der heimgegangenen Hannöverschen Pharmakopöe der verdünnten Eisensalzlösung die trockene gebrannte Magnesia zumischen, so steigt die Temperatur um mindestens 16° C., denn in diesem Falle addirt sich die Wärme aus der Hydratbildung der Magnesia noch hinzu. Zur Darstellung eines möglichst schnell wirksamen Präparats sind vor allen Dingen kalte, wenn möglich noch unter 15° warme Flüssigkeiten anzuwenden und dann ist die Magnesiaflüssigkeit nicht auf einmal, sondern in Pausen von einigen Minuten in 3 bis 4 Portionen zuzusetzen und während dieser Zeit die Flasche, worin die Mischung stattfindet, in kaltes Wasser zu stellen, so dass einer Erwärmung der Mischung über 25° soviel als möglich vorgebeugt ist. Die Verwendung von ziemlich kaltem Wasser zur Verdünnung und Mischung hätte von der Vorschrift besonders hervorgehoben werden müssen.

Wird 1 Aeq. Eisenoxydsulfat mit 3 Aeq. Magnesia und der genügenden Menge kalten Wassers gemischt, so erfolgen aus der Mischung, nachdem die Magnesia ein Hydrat gebildet hat, Eisenoxydhydrat und Magnesiasulfat.

$$Fe^2O^3, 3SO^3 \text{ u. } 3(MgO, HO) \text{ erg. } Fe^2O^3, 3HO \text{ u. } 3(MgO, SO^3)$$

Ferrisulfat — Magnesiumhydrat — Ferrihydrat oder Ferrihydroxyd — Magnesiumsulfat

$$\left.\begin{matrix} Fe_2^{VI} \\ (SO_2'')_3 \end{matrix}\right\} O_6 \text{ u. } 3\left(\left.\begin{matrix} Mg'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2\right) \text{ geben } \left.\begin{matrix} Fe_2^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 \text{ u. } 3\left(\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

In der Vorschrift werden dem Eisenoxydsulfat mehr als 3 Aeq. Magnesia zugesetzt, so dass ein Ueberschuss Magnesia verbleibt. Dieser Ueberschuss ist ohne Nachtheil, da auch die Magnesia mit den Säuren des Arsens in Wasser sehr schwerlösliche Salzverbindungen eingeht.

Setzt man dem bei niederer Temperatur bereiteten Arsenantidot eine nur kleine Menge Arsenigsäurelösung hinzu, schüttelt um und filtrirt nach 5 Minuten, so erweist sich das Filtrat nach HAGER's Methode (S. 79) auf Arsen geprüft, auch arsenfrei. Einige Mischungen des Antidots, welche sich während der Bereitung auf 28—31 und 33,5° erwärmten, gaben nach 5 Minuten Filtrate, welche Arsen enthielten. Nach 8—9 Minuten erwies sich die erstere Mischung, nach 10 Minuten die andere, nach 18 Minuten die letztere arsenfrei.

Eigenschaften des Arsenantidots.

Das Arsenantidot bildet eine schlammige, kaum dickliche rothbraune Flüssigkeit von nicht eisenhaftem, aber vorstechendem Geschmack nach Bittersalz, welche in der Ruhe sich absetzt mit obenaufstehender klarer farbloser Flüssigkeit.

Das Antidot muss vor Licht und Wärme möglichst verwahrt werden, wenn seine Wirkung erhalten bleiben soll.

Man giebt das frisch bereitete Arsenantidot umgeschüttelt anfangs alle 15 Minuten, später alle halbe, 1 bis 2 Stunden zu 1—2 Esslöffel. Ein Erwärmen der Flüssigkeit vor dem Eingeben, wie die seelige Hannöversche Pharmakopöe sogar empfahl, hindert den Zweck aus den oben angegebenen Gründen. Dieses Antidot ist nicht nur wirksam bei Vergiftungen mit freier Arsenigsäure und Arsensäure, sondern auch bei Vergiftungen mit den Alkalisalzen dieser Säuren, indem es der Base derselben eine stärkere Säure (Schwefelsäure) darbietet, welche an eine nur schwache Base gebunden ist. In jedem Falle wird die Säure des Arsens für den Uebergang in die Eisenoxydverbindung bloss gelegt. Anwendung.

Aquae destillatae.

Destillirte Wässer. Aquae destillātae s. stillatitĭae.

Die destillirten Wässer sollen mit Ausnahme des Opiumwassers den Geruch und den eigenthümlichen Geschmack derjenigen Substanzen haben, aus welchen man sie bereitet. Von dem nicht gelösten ätherischen Oele sind sie zu befreien; schleimige und auch nicht farblose sind zu verwerfen.

Man bewahre sie an einem kalten Ort auf.

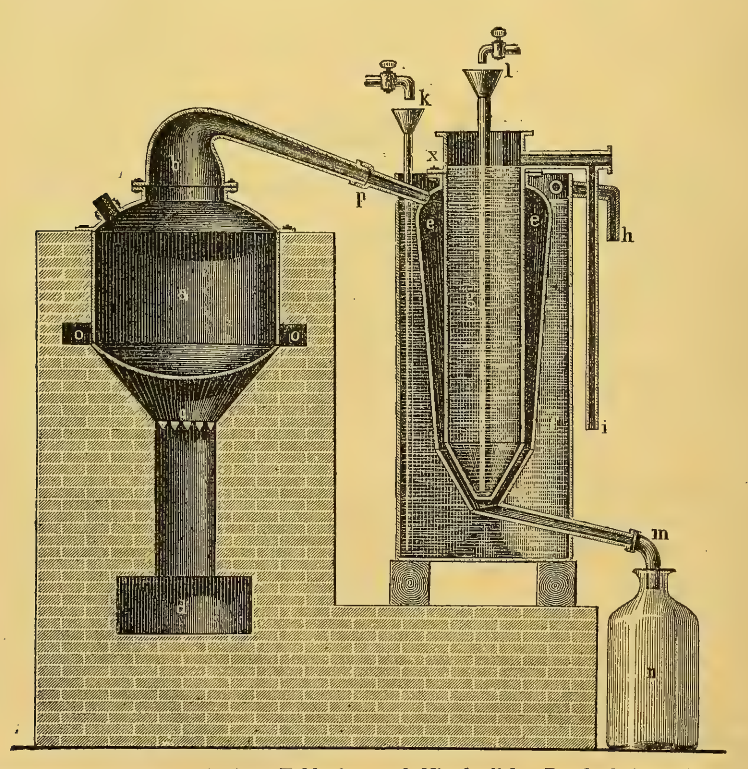
Die Pharmakopöe schickt mit vorstehendem Wortlaut längst bekannte und in die praktische Pharmacie tief eingebürgerte Regeln der Series der destillirten Wässer voraus, um an jedem betreffenden Posten eine Wiederholung zu ersparen.

Ueber die Art und Weise der Destillation ist nichts gesagt, dieselbe ist also dem Dafürhalten des Apothekers überlassen. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts dachten die Verfasser von Pharmakopöen ebenso liberal, denn man liest im Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum vor der Mitte des vorigen Jahrhunderts: *Aquae destillatae simplices. Harum destillandarum ratio Pharmacopaeorum fidei ac dexteritati merito relinquitur.*

Geschichtliches. In den Werken des JOH. ACTUARIUS, eines Hofarztes zu Constantinopel im 13. Jahrh., werden einige über Arzneisubstanzen destillirte Wässer, deren Zahl bis gegen Ende des vorigen Jahrh. in den Dispensatorien über alles Maass zunahm, bereits erwähnt. Die aus Vegetabilien bereiteten destillirten Wässer stellte man meist dadurch her, dass man das frische saftige Vegetabil zerschnitten und zerquetscht in einen Glaskolben gab und nun durch Erhitzen im Sandbade den wässrigen Theil abdestillirte.

Unter destillirten Wässern, die man auch medicinische Wässer nennt, versteht man Destillationsprodukte aus wässrigen oder wässrig-weingeistigen Aufgüssen von Arzneisubstanzen, welche riechende oder flüchtige Substanzen enthalten. Die vegetabilische Substanz, wie das Kraut, die Wurzel, die Rinde etc., wird klein geschnitten oder grobzerstossen in eine Destillirblase gegeben, mit 15—30 Th. Wasser übergossen und dann davon 10—20 Th. des Wassers durch Destillation abgezogen. Das Destillat enthält die flüchtigen oder riechenden Substanzen aus dem Vegetabil. Giebt man dem Wasser, womit die Substanz in der Destillirblase übergossen wird, einen Weingeistzusatz, so erhält man als Destillat ein sogenanntes weiniges oder weingeistiges Wasser, *aqua destillata vinosa* s. *spirituosa*.

Die Destillation kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, entweder über freiem Feuer oder durch Dampf. Für die Darstellung in ersterer Weise ist ein gewöhnlicher oder am häufigsten gebräuchlicher einfacher Destillirapparat in untenstehender Abbildung im Durchschnitt vergegenwärtigt. *a* ist die Destillirblase aus Kupfer, *b p* der Helm, *c* der Feuerungsraum, *d* das Aschenloch, *o o*



Destillationsvorrichtung mit einem Kühlgefäss nach Mitscherlich. Durchschnittszeichnung.

Feuerungszüge. Bei *p* ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss *e e* verbunden, welches bei *m* sein Abflussrohr hat. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in einem kupfernen oder hölzernen Fasse *f*. Geschlossen ist der Kühlraum durch den zinnernen Cylinder *g*, den man den inneren Kühlcylinder nennt, *f* ist dagegen der äussere. Der dichte Verschluss zwischen dem inneren Kühlcylinder und dem Kühlraum ist bei x durch eine Flanschenverbindung bewerk-

stelligt. *k* und *l* sind lange Trichterröhren, in welche man das Kühlwasser einfliessen lässt. Das erwärmte Kühlwasser fliesst aus *h* und *i* ab. *n* ist eine Flasche, Vorlage genannt, zum Auffangen des Destillats.

In die Blase *a* giebt man die Arzneisubstanz und das Wasser. Wird dieses ins Kochen gebracht, so steigt der Wasserdampf durch den Helm *b* in den Kühlraum *e e*, er wird hier abgekühlt, verdichtet sich zu tropfbarem Wasser, das durch das Ausflussrohr *m* in die Vorlage *n* rinnt und sich daselbst sammelt.

Bei Gebrauch dieses Apparats hat man folgende Umstände wohl zu beachten:

1) dass die Mischung von Vegetabil und Wasser hinreichend dünnflüssig ist, damit sie sich nicht am Boden der Blase fest setzt und bis zur Verkohlung erhitzt wird (anbrennt). Ehe man die Destillation in Gang bringt, rührt man desshalb den Blaseninhalt noch einmal um. Das Anbrennen ganz sicher zu verhüten, ist in dem Blasenraume ein siebförmig durchlöchertes, kupfernes Diaphragma, auf welches das Vegetabil aufgeschüttet wird, zu empfehlen. Dieses Diaphragma besteht aus mehreren Theilen, welche durch Charniere mit einander verbunden sind und sich auf diese Weise zusammenlegen lassen, so dass das Diaphragma durch den Blasenhals eingeschoben und auf dem Rande der Concavität des Blasenbodens auseinander geklappt und aufgelegt werden kann.
2) Ein grosser Theil dieser Mischungen, besonders die, welche Schleim enthalten und unter diesen vorzugsweise die Blumen, haben eine grosse Neigung, beim ersten Aufkochen überzusteigen. Aus diesem Grunde darf die Blase nur halb oder bis zu ⅔ angefüllt sein. Jede Destillation wird unter allmäliger Vermehrung der Feuerung in Gang gebracht.
3) Die Abkühlung ist so zu regeln, dass das Destillat vollständig erkaltet, also nicht dampfend in die Vorlage abfliesst. Es ist eine alte Erfahrung, dass lebhaft destillirte oder heiss und dampfend abrinnende Pflanzenwässer bei der Aufbewahrung schleimig werden.

In der Regel giebt man das Vegetabil mit dem Wasser gegen Abend in die Blase, befördert durch Umrühren die Mischung, setzt den Destillirapparat vollständig zusammen, indem man den Helm aufsetzt und mit dem Kühlgefäss verbindet, so wie die Vorlage anlegt. Die Fugen werden entweder durch Pappringe und Verschraubung der Flanschen oder durch Lutum, aus Leinmehl, Roggenmehl und Wasser gemischt, geschlossen. Dieses Lutum wird mit genässten Fingern angedrückt und geglättet. Am anderen Morgen wird der Blaseninhalt mittelst eines Stabes, den man durch den Tubus der Blase steckt, nochmals umgerührt, die Blase geheitzt und die Destillation ausgeführt. Nach ihrer Beendigung reinigt man die Blase und auch das Kühlgefäss. Gemeinlich genügt es, nach Beseitigung des Kühlwassers das Abflussrohr mit einem Kork zu verstopfen, den Kühlraum mit warmem reinen Wasser anzufüllen und dieses später ablaufen zu lassen. Manche Gerüche der Vegetabilien bleiben jedoch hartnäckig zurück und können durch Ausspülen mit Wasser allein nicht entfernt werden, z. B. der Fenchel-, Kamillen-, Petersilien-, Salvei-, Baldrian-Geruch, der Geruch der *Aqua aromatica*. In diesem Falle entfernt man das Kühlwasser aus dem Kühlgefäss, verbindet letzteres mit dem Helm der Blase und leitet einen heissen Dampfstrom durch den Kühlraum. Diesen letzteren kann man auch bei dem oben abgebildeten Apparat öffnen und mit der Hand reinigen, bildet er aber ein Schlangenrohr, so ist nur die Reinigung mit Dampf anwendbar.

Eine andere Destillirmethode besteht darin, dass man aus einem Kochgefäss Wasserdampf in die Destillirblase, welche mit dem Vegetabil beschickt ist,

leitet. Der Wasserdampf nimmt die flüchtigen Stoffe aus letzterem auf und tritt in den Kühlraum etc.

Diese Methode ist nur anwendbar, wenn man einen Dampfapparat hat, in welchem der Wasserdampf eine wenigstens um $1/3$ Atmosphäre höhere Spannung erlangen kann. Wasserdämpfe von gewöhnlicher Spannung sind ohne genügenden Effect. Das Vegetabil wird mit Wasser durchfeuchtet einem siebförmigen Boden in der Blase aufgeschichtet und mittelst eines Rohres der Dampf unterhalb des siebförmigen Bodens durch das Vegetabil geleitet. Wird letzteres trocken in die Blase gegeben, so bleibt in den meisten Fällen die Extraktion der flüchtigen Stoffe erfolglos. Im Allgemeinen findet aus praktischen Gründen diese Destillationsmethode keinen Beifall, andererseits ist sie da nur anwendbar, wo ein Wasser aus lockeren voluminösen Vegetabilien zu bereiten ist. Weniger zu empfehlen ist sie daher zur Darstellung von Zimmtwasser, Bittermandelwasser, Fenchelwasser, zusammengesetztem Stinkasandwasser, Opiumwasser, Himbeerwasser, Pomeranzenblüthenwasser.

Die Vorlage ist stets eine Flasche und so geräumig, dass das ganze Destillat in ihr gesammelt werden kann. Das Destillat wird mit dem darin etwa schwimmenden flüchtigen Oele tüchtig durchschüttelt, einen bis zwei Tage an einem Ort von mittlerer Temperatur bei Seite gestellt und dann durch ein reines leinenes, vorher mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Colatorium gegossen. Zuweilen ist die Quantität des ausgeschiedenen Oels beträchtlich genug, um sie zu sammeln und in den Gebrauch zu ziehen.

Von Substanzen, die nur wenig flüchtiges Oel enthalten, macht man durch Cohobiren (*cohobatio*) ein vielfach stärkeres Wasser, welches man behufs der Dispensation mit destillirtem Wasser zu einfachem Wasser verdünnt. Unter Cohobiren versteht man das Aufgiessen des bereits destillirten Pflanzenwassers auf eine neue Portion des Vegetabils und wiederholte Destillation. Diese Procedur lässt sich z. B. bei *Aqua Chamomillae*, *Aqua Melissae*, *Aqua Naphae*, *Aqua Rubi Idaei*, *Aqua Salviae*, *Aqua Tiliae*, *Aqua Sambuci* anwenden. In anderen Fällen wird ein Zusatz von Weingeist nöthig, um die Menge des flüchtigen Oels in Lösung zu erhalten. Der Weingeistzusatz, welchen die Pharmakopöe für die von ihr recipirten concentrirten Wässer vorschreibt, hat weniger den vorbenannten Zweck im Auge, als vielmehr eine möglichst andauernde Conservirung, welche damit auch vollständig erreicht wird.

Oben ist bemerkt, dass Wässer, welche heiss und dampfend aus dem Kühlrohr laufen, grosse Neigung haben, schleimig zu werden. Mitwirkend sind hier zwei Umstände. Der erste ist, dass heisse Wasserdämpfe und heisses Wasser auf die oxydirte Metallschicht, womit die innere Wandung des zinnernen Kühlrohres gemeinlich überzogen ist und deren Bildung durch Berührung des blanken Zinns mit Feuchtigkeit und Luft begünstigt wird, gleichsam lösend oder besser abreibend wirken. Daher kommt es denn auch, dass destillirte Wässer häufig kleine Mengen oxydirten Zinns suspendirt enthalten. Manche Vegetabilien enthalten auch flüchtige Säuren, wie z. B. *Flores Chamomillae*, *Flores Sambuci*, und besonders solche, welche zu langsam getrocknet sind oder während des Trocknens feucht wurden. Diese Säuren lösen mehr oder weniger oxydirtes Zinn und führen dasselbe in das Destillat. Dort geht allmählig das Zinnoxydul in Oxyd über und setzt sich als ein weisslicher Schleim ab, so wie das in Suspension befindliche oxydirte Zinn. Wird das Kühlrohr gehörig abgekühlt, so dass die Wasserdämpfe beim Eintritt in dasselbe alsbald verdichtet und völlig abgekühlt werden, so ist natürlich die Einwirkung auf das Zinn eine sehr geringe oder unmerkliche. Ein zweiter Umstand, der das Schleimigwerden de-

stillirter Wässer verursacht, ist eine Schleimschicht, mit welcher sich die innere Fläche des Kühlrohrs nach öfteren Destillationen überzieht. Kaltes Wasser rinnt über diese Schleimschicht hinweg, heisse Wasserdämpfe und heisses Wasser lösen sie aber auf und führen diesen Schleim in das Destillat, der Anfangs in Lösung ist, aber allmälich sich abscheidet und das Wasserdestillat zum Verderben disponirt. Enthält das Wasser, womit das Vegetabil übergossen wird, Ammoncarbonat, so erhält man auch in allen Fällen ein Destillat, das dem Schleimigwerden sehr bald zuneigt. Ammoncarbonathaltiges Wasser ist bei Destillationen also wohl zu vermeiden, oder man versetzt das Wasser, welches in die Blase gegeben wird, mit circa 1 Proc. Alaun.

Einige frisch destillirte Wässer, wie *Aqua Rosae*, *Aqua Tiliae*, *Aqua Sambuci*, *Aqua Rubi Idaei*, haben einen eigenthümlichen Geruch, den man Blasengeruch nennt und der den wahren Geruch des Vegetabils mehr oder weniger verdeckt. Stellt man das Destillat aber einige Tage in einem nicht ganz geschlossenen Gefässe bei Seite und filtrirt dann, so ist der Blasengeruch verschwunden und der dem Destillate zukommende Geruch des Vegetabils tritt mit seiner ganzen Mächtigkeit hervor. Die Entstehungsweise des Blasengeruchs ist noch nicht mit Sicherheit erforscht, sicher ist aber die Behauptung, dass er nur in zinnernen Destillationsgefässen entsteht, nicht aber in gläsernen. Ob er nun dem SCHOENBEIN'schen Ozon verwandt ist, oder ob er in einer flüchtigen Gasart, die durch Einwirkung des Destillats auf das Zinn entsteht, beruht, muss vorläufig noch unentschieden bleiben.

Eigenschaften destillirter Wässer.

Die Eigenschaften der destillirten Wässer concentriren sich dahin, dass diese den specifischen Geruch der Substanz besitzen, aus welchen sie bereitet werden, dass sie ferner von ungelöst gebliebenem flüchtigen Oel durch Coliren oder Filtriren befreit, sie auch ungefärbt und in ihnen keine Schleimflocken und Bodensätze vorhanden sind.

Dass die destillirten Wässer klar sein sollen, fordert die Pharmakopöe nicht, denn ein grosser Theil Wässer ist stets etwas trübe, ein Theil nach frischer Bereitung oft fast milchig trübe, wie z. B. *Aqua Cinnamomi*, *Aqua Amygdalarum amararum*, *Aqua Foeniculi*. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung werden diese Wässer klarer, gewöhnlich unter Abscheidung von flüchtigem Oel. Im letzteren Falle muss das Wasser nach gehörigem Durchschütteln wiederum colirt werden. Das Ungefärbtsein der destillirten Wässer, welches die Pharmakopöe fordert, darf nicht in seiner äussersten Schärfe aufgefasst werden, denn man erhält mitunter Destillate mit einem schwachen bläulichen oder gelblichen Schimmer, wie z. B. bei *Aqua Chamomillae*, *Aqua Cinnamomi*. Die Wässer sollen nicht schleimig sein, in ihnen auch keine Schleimflocken herumschwimmen, im anderen Falle sind sie zu verwerfen. Auch dieser Punkt hat insofern eine Grenze, als nicht jedes Wasser, was schleimig ist oder Schleim abgesetzt hat, verdorben sein muss. Viele schleimige Wässer darf man nur einige Tage in einem offenen flachen Gefässe an einem staubfreien Orte bei Seite stellen. Es sondert sich dabei der Schleim ab, und durch Filtration gewinnt man ein Wasser, welches sich seines specifischen Geruches im höchsten Maasse erfreut. Ebenso kann man ein Wasser, das Schleimflocken abgeschieden hat, durch Filtration gut machen. Geruch und Geschmack müssen hier entscheiden, denn die Schleimbildung steht nicht immer mit dem Stoffe, der den Geruch und den Geschmack bedingt, in Verbindung. Ist der Geruch auf ein geringes Maass herabgegangen, so ist natürlich das Wasser zu verwerfen.

Aufbewahrung des destillirten Wassers.

Ueber die beste Aufbewahrungsart der destillirten Wässer ist man noch nicht einig geworden. Einige wollen gut und dicht verstopfte Aufbewahrungsgefässe, Andere wieder solche, die nur leicht verdeckt sind und den Luftzutritt zum Wasser nicht ganz verhindern. Sicher ist die Erfahrung, dass gute destillirte Pflanzenwässer in ganz gefüllten und gut verstopften Flaschen vor dem Tageslicht geschützt viele Jahre sich bewahren lassen, ohne ihren Geruch einzubüssen, ohne zu verderben. Ein gleiches kann man von den in gebrannten Thongefässen oder in leicht verschlossenen Gefässen bewahrten Wässern nicht sagen. In Glasflaschen, die nicht dicht verstopft und auch dem Tageslicht ausgesetzt sind, verderben die Pflanzenwässer am schnellsten. Am zweckmässigsten ist es die Pflanzenwässer in ganz gefüllten Glasflaschen von der Grösse des Standgefässes in dem Dispensirlokale, auf dem Kopf gestellt, aufzubewahren.

Die Standgefässe der destillirten Pflanzenwässer in den Dispensirlocalen sind gewöhnlich von farblosem durchsichtigen Glase. Da hier die Einwirkung des Tageslichtes nicht abgehalten ist, so unterliegen die Wässer um so eher dem Verderben. In Standgefässen von gelbem Glase lassen sich diese leichter und länger conserviren. Es wäre zu wünschen, dass man solche farbige Standflaschen in den Handel brächte.

Gemeinlich geschieht die Aufbewahrung am kühlen Orte, bei uns im Keller, dessen Temperatur Sommer und Winter nicht sonderlich variirt, der auch gemeinhin schattig ist. Dumpfige nasse Keller sind natürlich zu meiden. Die Kellertemperatur ist meist niedriger als die mittlere. Daher kommt es denn auch, das einige Pflanzenwässer, die man nach dem Coliren in den Keller brachte, nach einiger Zeit Oel abscheiden. In diesem Falle soll das Wasser, ehe es in das Standgefäss der Apotheke eingefasst wird, erwärmt und kräftig durchschüttelt werden, damit das Wasser das ausgeschiedene Oel wieder löse. Ist die vollständige Lösung des Oeles auf diese Weise nicht zu erreichen, so ist das Wasser zu coliren.

Prüfung auf Reinheit.

Jedes destillirte Pflanzenwasser soll, in einem Porcellanschälchen verdampft, keinen ascheliefernden Rückstand geben. Zinn, Ammon, Kohlensäure sind, wenn sie nur in Minimalspuren vorkommen, füglich zu übersehen. Zur Unterscheidung eines durch Schütteln mit ätherischem Oele dargestellten und eines destillirten Wassers reicht im Allgemeinen die Zunge aus. In zweifelhaften Fällen durchschüttelt man kräftig 100 Gm. des Wassers mit 15 Gm. reinem Provenzeröl und filtrirt durch ein zuvor genässtes Papierfilter. Das Filtrat des gemischten Wassers zeigt dann kaum einen Geschmack, welcher bei dem destillirten Wasser zum Theil immer noch zu erkennen ist.

Aqua Amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser. Aqua Amygdalārum amarārum concentrāta. *Eau d'amandes amères.*

Nimm: Bittere Mandeln zwölf (12) Theile. Nach dem Zerstossen befreie man sie mit Hilfe der Presse, jedoch ohne Anwendung der Wärme, soviel als möglich vom fetten Oele, verwandele sie dann in ein feines Pulver und mische sie gehörig mit achtzig (80) Theilen gemeinen Wassers. Nachdem man noch zwei (2) Theile Weingeist zugesetzt hat, destillire man zehn (10) Theile oder soviel davon ab, dass tausend Theile der destillirten und durchschüttelten Flüssigkeit einen Theil Blausäure enthalten, oder dass tausend Theile zuerst mit ammoniakalischem salpetersaurem Silber, alsdann mit Salpetersäure vermischt fünf Theile trocknes Cyansilber ausgeben.

Es sei etwas trübe und rieche stark nach Blausäure und Bittermandelöl. Der Geruch nach Bittermandelöl muss auch nach Wegnahme der Blausäure vermittelst salpetersauren Silbers verbleiben.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Das Bittermandelwasser, welches erst seit Anfang dieses Jahrhunderts einen Platz im Arzneischatz erhielt, ist ein sehr wandelbares Präparat, und zwar in so fern, als es selbst bei derselben scheinbar gleichen Bereitungsmethode bald trübe, bald klar, bald mit wenigem, bald mit grösserem Gehalt an Cyanwasserstoff und Bittermandelöl (Benzaldehyd) gewonnen wird. Es hat sich daher über diesen Gegenstand ein umfangreiches Volum Literatur gesammelt, von welcher hier einen Auszug zu geben nicht Raum ist. Um nun in die Darstellung des Bittermandelwassers nach Theorie und Praxis Einsicht zu gewinnen, ist eine theoretische Beleuchtung in erster Linie nothwendig.

Die bitteren Mandeln enthalten circa 3 Procent Amygdalin, ein Glykosid, welches unter Zutritt von Wasser bei Einwirkung von Emulsin, einem in bitteren und süssen Mandeln vorhandenen Albumid, in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Cyanwasserstoff (Blausäure) und Zucker (Glykose) zerfällt.

Amygdalin.		Wasser.		Benzaldehlyd.		Cyanwasserstoff.		Glykose.
$C^{40}H^{27}NO^{22}$	u.	4HO	bilden	$C^{14}H^{6}O^{2}$	u.	$HC^{2}N$	u.	$2C^{12}H^{12}O^{12}$
$C_{20}H_{27}NO_{11}$	u.	$2H_2O$	bilden	C_7H_6O	u.	CHN	u.	$2C_6H_{12}O_6$

Das Emulsin ist also ein Amygdalinferment. Seine Wirkung als solches bethätigt es ganz energisch bei einer Temperatur von 10 bis 15° C., es treten dann aber der Benzaldehyd und Cyanwasserstoff nicht frei auf, sondern in gegenseitiger Verbindung, gleichsam als cyanwasserstoffsaurer Benzaldehyd (C_7H_6O, HCy), welche Verbindung durch Silbernitrat nicht, leicht aber durch alkalische Basen und durch Wärme zersetzt wird. Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung zerfällt sie mehr oder weniger, je nach der Steigerung der Temperatur, in freien Cyanwasserstoff und Benzaldehyd. Aus beiden Stoffen entstehen aber theilweise

noch andere Zersetzungsprodukte und Verbindungen, denn aus dem Cyanwasserstoff bilden sich kleine Mengen Ammon und dieses ist im statu nascendi nicht ohne Einwirkung auf den Benzaldehyd und es entstehen Cyanammonium und Benzhydramid (Hydrobenzamid, $N_2 C_{21} H_{18}$)

Benzaldehyd.		Ammoniak.		Hydrobenzamid.		Wasser.
$3\,C_7 H_6 O$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$	geben	$\left.\begin{matrix}C_7 H_6''\\C_7 H_6''\\C_7 H_6''\end{matrix}\right\}N_2$	und	$3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$

Ein anderer Theil Benzaldehyd beginnt sich in das ihm polymer gleich zusammengesetzte Benzoïn (Bittermandelölkampfer, $C^{28} H^{12} O^4$) zu verwandeln, welcher Körper sich oft im Bittermandelwasser bei längerer Aufbewahrung in Form kleiner gelblich gefärbter Krystalle abscheidet. Endlich ist der Sauerstoff der Luft gegen Benzaldehyd nicht indifferent und veranlasst die Bildung von Benzoësäure

Benzaldehyd.		Sauerstoff.		Benzoësäure.
$2\,C_7 H_6 O$	und	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$	bilden	$2\,C_7 H_6 O_2$

Da man alle diese bekannten Zersetzungen und Metamorphosen, welche je nach den Umständen bald im geringeren, bald im grösseren Umfange stattfinden, bei der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin erwarten kann, so haben wir auch eine Vorstellung von den Bestandtheilen des Bittermandelwassers, aber auch zugleich ein Bild von den Vorgängen, welche die Darstellung dieses Wassers begleiten.

Ob das Bittermandelwasser freien Cyanwasserstoff und freien Benzaldehyd oder beide Stoffe verbunden als cyanwasserstoffsaures Benzaldehyd enthält, ist von therapeutischer Seite kein Gegenstand der Frage werth. Ebenso steht es mit den untergeordneten Mengen Cyanammonium, welche unvermeidlich sind, und mit den kleinen unbedeutenden Mengen Benzhydramid, Benzoïn und Benzoësäure. Das hauptsächlichste und von der Tharapie geforderte Object ist der vorschriftsmässige Gehalt an Cyanwasserstoff neben Benzaldehyd.

Vom pharmaceutischen Standpunkte aus ist die Erlangung der möglichst grössten Menge destillirten Wassers mit dem vorschriftsmässigen Cyanwasserstoffgehalt aus irgend einer Menge bitterer Mandeln die hauptsächlichste Aufgabe. Da die bitteren Mandeln 35 bis 45 Proc. fettes Oel enthalten und dieses fette Oel bei der Destillation mit Wasser einerseits den einem ätherischen Oele sehr ähnlichen Benzaldehyd auflösen und beharrlich zurückhalten, andererseits es auch die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin sehr behindern würde, so ist es eine besondere Aufgabe, die bitteren Mandeln soviel als möglich von diesem fetten Oele zu befreien. Die Pharmakopöe schreibt diese Operation vor, erlaubt aber nicht die Anwendung von Wärme, weil der Feuchtigkeitsgehalt durch Wärme flüssiger gemacht und damit eine vorzeitige Thätigkeit des Amygdalinferments angeregt wird. In einem solchen Falle ist zwar die geringe Einbusse an genügend gehaltreichem Destillat unerheblich, wohl aber würde in das fette Oel mehr oder weniger Benzaldehyd übergehen und dasselbe dadurch für den pharmaceutischen Gebrauch unverwendbar gemacht werden. Die Anordnung der Nichtanwendung von Wärme wird hinfällig, sobald der grössere Theil des Feuchtigkeitsgehalts der bitteren Mandeln, welcher ungefähr 5 bis 10 Procent beträgt, beseitigt ist. Man erreicht dies durch eine Wärme von 25 bis 35°, welcher man die ganzen Mandeln 4 bis 5 Tage aussetzt. Die Mandeln hierzu etwa zu zerkleinern ist unstatthaft, weil dadurch das ausgepresste Oel schon einen starken Stich ins Ranzige annehmen würde. Es gebietet sogar die Vorsicht, alle

zerbrochenen Mandeln und Stücken vorher auszusuchen und zu beseitigen, um ein mildes, nicht ranziges fettes Oel zu gewinnen. Die getrockneten bitteren Mandeln bieten dann den Vortheil, dass sie sich weit leichter und feiner pulvern lassen und sie dann die grössere Menge Oel ausgeben. Wenn das Mandelpulver und die metallenen Pressplatten nicht über 40° C. erwärmt werden, so ist auch jede chemische Veränderung der Bestandtheile der bitteren Mandeln ausgeschlossen. Bei einem Auspressen nicht getrockneter Mandeln bei Winterkälte ist ein Erwärmen auf 25 bis 30°, um die mittlere Temperatur zu erlangen, keineswegs als eine Uebertretung des von der Pharmakopöe aufgestellten Verbotes zu erachten.

Der Gehalt an Amygdalin in den bitteren Mandeln variirt von 2,0—3,0, ist also kein gleichmässig grosser. Die Folge davon ist ein verschiedener Gehalt Cyanwasserstoff in dem Bittermandelwasser. Die unter dem Namen Pfirsichkerne in den Handel kommende sehr kleine Mandel und die wirklichen Samen des Pfirsichbaumes enthalten durchschnittlich 3,0 Proc. Amygdalin. Die *Placenta Amygdalarum amararum* der Droguisten sind meist die Presskuchen dieser Pfirsichkerne. 65 Th. derselben entsprechen 100 Th. frischer Mandeln.

Um die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin und die Metamorphosen des Amygdalins vollständig zu machen, ist zunächst erforderlich, dass die Presskuchen der bitteren Mandeln in ein ziemlich feines Pulver verwandelt mit kaltem Wasser übergossen einer 10—12 stündigen Maceration unterworfen werden, bevor die Destillation stattfindet. Die Pharmakopöe übergeht diese Maceration, entweder weil sie dieselbe für nebensächlich erachtete, oder weil sie sich auch in den Vorschriften der früheren Pharmakopöen nicht erwähnt findet. Macerirt man nicht, so sind die Destillate je nach den bei der Destillationsoperation vorkommenden Umständen sehr verschieden. Wird die Destillationsmasse langsam angewärmt und allmählig ins Kochen gebracht, so wird die gegenwärtige Menge Amygdalin eine ziemlich vollständige Zersetzung erfahren und das Destillat die entsprechende Menge Cyanwasserstoff enthalten. Wird dagegen die Destillationsmasse schnell ins Kochen gebracht oder durch Einleiten von Wasserdampf in den Mandelbrei dieser schnell bis zu 85° C. erhitzt, so dass die Albumide eher coaguliren, bevor die Zersetzung des Amygdalins vollendet ist, so wird auch das Destillat sich an Cyanwasserstoff und der entsprechenden Menge Benzaldehyd ärmer erweisen. Das in wässriger Lösung bis auf 85° erhitzte Emulsin ist kein Amygdalinferment mehr.

Erklärlich ist es, dass das Destillat um so geringer an Gehalt ausfällt, je gröber das Pulver des Mandelkuchens war, welches man in die Destillirblase giebt.

Die Grösse des Gehaltes an Cyanwasserstoff im Destillat ist ferner abhängig von der Beschaffenheit des Wassers, mit welchem das Pulver der bitteren Mandeln angerührt und der Destillation unterworfen wird. Enthält es Kalkcarbonat, so wird die Kalkerde einen Theil des Cyanwasserstoffs binden. Ein Gleiches findet statt, wenn es eisenhaltig ist. Enthält das Wasser Ammoncarbonat, so wird Cyanammonium entstehen, das zwar mit den Wasserdämpfen in das Destillat übergeht, mit dem Ammon kommt aber auch eine Substanz in den Mandelbrei, welche auf Benzaldehyd und auf den Bestand des Cyanwasserstoffs nicht ohne Einwirkung bleibt.

Ist endlich das Destillationsgefäss eine kupferne Blase und dann wie gewöhnlich innen mit einer Kupferoxydschicht bedeckt, so wird auch durch diese letztere Cyanwasserstoff gebunden und dem Destillat entzogen.

Den beiden letzteren Uebelständen kann man leicht dadurch begegnen, dass man dem Wasser, womit man das Pulver der Bittermandelpresskuchen anrührt und macerirt, circa 0,5 Proc. Alaun zusetzt. Ein entsprechend geringer Zusatz

verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure erfüllt denselben Zweck, der milder saure Alaun dürfte aber jedenfalls den Vorzug verdienen.

Aus allen diesen Vorbemerkungen ergeben sich die Umstände, welche auf den Gehalt und die Beschaffenheit des Bittermandelwassers von Einfluss sind und als Ursache der auffallenden Verschiedenheit dieses Wassers angesehen werden müssen.

Destillations-methode zur Darstellung des Bittermandel-wassers.

Destillationsmethoden, welche man bei Darstellung des Bittermandelwassers anwendet und empfohlen hat, giebt es zwei: 1) Diejenige, welche die *Ph. Germanica* acceptirte, ist die älteste und gebräuchlichste. In eine kupferne Destillirblase, welche die vorgeschriebene Menge Wasser enthält, giebt man das Pulver der Presskuchen, rührt fleissig um und bringt die Destillation alsbald in Gang und zwar desshalb, weil das mit Albumiden überladene Destillationsgemisch dann weniger leicht sich an die Blasenwandung ansetzt und anbrennt. Diesen Uebelstand vermeidet man aber, wenn man den Boden der Blase mit einer 2—3 Ctm. hohen Schicht gut abgewaschenen Strohes bedeckt, über diese Schicht ein grobes Leinentuch ausbreitet, so dass dessen Ränder an der Blasenwandung etwas aufwärts anliegen und nun das Tuch mit 5—6 circa 300 Gm. schweren, abgewaschenen Granitsteinen (nicht Back- oder Ziegelsteinen) beschwert. Auf das Tuch schüttet man nun den in einem besonderen Gefässe mit Wasser angeriebenen Mandelbrei.

Ein weiterer Uebelstand ist das leichte Uebersteigen der kochenden Destillationsflüssigkeit. Desshalb darf damit die Destillirblase höchstens bis zur Hälfte ihres Rauminhaltes gefüllt sein, und muss die Kochung, resp. die Destillation, durch allmählig vermehrte Feuerung in Gang gebracht werden. Der Weingeistzusatz, welchen die Pharmakopöe vorschreibt, hält das Ueberkochen um vieles zurück. Er ist daher nicht nur hier sehr zweckmässig, er dient auch als Conservationsmittel des Bittermandelwassers und als Auflösungsmittel des in dem Wasser enthaltenen Benzaldehyds (Bittermandelöls).

2) Die andere Methode der Destillation ist eine sogenannte Dampfdestillation, darin bestehend, dass man zwischen Destillirblase und Kühlgefäss ein mit diesen durch Röhren communicirendes, den dünnen Mandelbrei enthaltendes Gefäss anbringt, in der Destillirblase Wasserdampf entwickelt und durch den Mandelbrei hindurchleitet, oder dass man die Destillirblase, mit dem Mandelbrei halb angefüllt, in den Dampfapparat einsetzt und aus diesem die Wasserdämpfe in den Mandelbrei hineinschickt. Im letzteren Falle müssen die Wasserdämpfe mindestens $^1/_4$ Atmosphäre höhere Spannung haben, wenn die Destillation von statten gehen soll. Die gewöhnlichen Dampfapparate sind selten für den Hochdruck eingerichtet, so dass man trotz eines Dampfapparates diese Art Dampfdestillation nicht vornehmen kann.

Pettenkofer'sche Darstellungs-methode.

Pettenkofer in München gab vor etwas mehr als einem Decennium eine Methode der Darstellung des Bittermandelwassers an, welche Lob und Tadel erfahren hat, bei welcher aber die oben erwähnten, den Cyanwasserstoffgehalt des Destillats bedingenden Umstände ebenso in Geltung kommen wie bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode. Man kann also mit dieser Methode ein gleich gutes Destillat erlangen und wäre sie auch sehr zu empfehlen, wenn sie nur etwas weniger umständlich wäre. Diese Methode stützt sich auf die Erfahrung, dass das Emulsin in seiner Einwirkung auf Amygdalin keine Veränderung erleidet und daher kleine Mengen Emulsin ausreichen, grössere Mengen Amygdalin in Cyanwasserstoff und Benzaldehyd zu spalten, und dass kochendes Wasser

aus den gepulverten bitteren Mandeln das Amygdalin unzersetzt auflöst. PETTENKOFER verfährt in folgender Weise: Die von Staub und Fruchtschalen befreiten bitteren Mandeln werden in ein gröbliches Pulver verwandelt, in einem kupfernen Kessel, welcher in ein Wasser- oder Dampfbad gestellt ist, unter Umrühren bis auf 50° C. erwärmt und in einer erwärmten Presse vom fetten Oele so viel als möglich befreit. Der Presskuchen wird aufs Neue in ein Pulver verwandelt und, nachdem man $^1/_{12}$ davon bei Seite gelegt hat, allmälig in über freiem Feuer siedendes Wasser unter beständigem Umrühren eingetragen, das Sieden aber nachträglich noch einige Minuten weiter unterhalten. Die noch heisse Flüssigkeit wird durch einen Spitzbeutel gegossen, der Rückstand ausgepresst, dann ein- oder mehrmals mit heissem Wasser angerührt und wiederum ausgepresst, so lange die Colatur einen bitteren Geschmack hat. Mit der erkalteten Colatur aus der letzten Pressung wird jenes $^1/_{12}$ zurückgehaltenen Presskuchens zu einer Emulsion angerieben, mit den vorher gewonnenen Colaturen gemischt in einem bedeckten Gefäss circa 10 Stunden bei Seite gestellt, und nun die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Ein Uebersteigen oder Anbrennen der Destillationsmasse ist hier kaum möglich. Ist man mit einer Vorrichtung zur Dampfdestillation versehen, so kann das Coliren und Auspressen natürlich unterbleiben.

Die Vorschrift der Pharmakopöe.

Die Vorschrift der Pharmakopöe ist gegenüber den von den älteren Pharmakopöen gegebenen Vorschriften jedenfalls die bessere. Während die alten Vorschriften stets eben soviel Destillat sammeln liessen, als bittere Mandeln in Arbeit genommen wurden, und trotz dieser Begrenzung des Destillats einen bestimmten Cyanwasserstoffgehalt forderten, welcher aus vielen Sorten bitterer Mandeln nicht zu erreichen war, sichert die Vorschrift unserer Deutschen Pharmakopöe ein stets concentrirteres Destillat, das sich durch Verdünnen leicht auf den vorschriftsmässigen Gehalt stellen lässt. Sie fordert zunächst 10 Th. Destillat aus 12 Th. bitteren Mandeln, oder soviel Destillat, bis dieses in seiner Totalität 0,1 Proc. Cyanwasserstoff aufweist. Damit ist nun keineswegs gesagt, dass man nach Sammlung von 10 Th. Destillat noch während der Destillation wiederholt den Gehalt prüfen soll. Waren die bitteren Mandeln von einigermaassen guter Qualität (und nicht mit zu viel süssen Mandeln untermischt), so würde man unbesorgt alsbald 13 Th. Destillat sammeln können. Um nun aber ganz sicher zu operiren, sammelt man die ersten 10 Th. Destillat, dann für sich die folgenden 3 Th., welche man als Nachlauf reservirt, und wenn das dann Destillirende noch Cyanwasserstoff enthalten sollte, was durch Geschmack und Reagentien leicht zu erforschen ist, so sammelt man 1 Th. als letzten Nachlauf. Jene 3 Th. Nachlauf werden zur Verdünnung der zuerst gesammelten 10 Th. Destillat bis auf den vorschriftsmässigen Gehalt verwendet.

Eigenschaften des Bittermandelwassers.

Das Bittermandelwasser ist eine mehr oder weniger trübe, schwach sauer reagirende, farblose Flüssigkeit von starkem Bittermandelgeruch und ähnlichem Geschmacke. Mit etwas Aetzkalilauge, dann mit Eisenchlorürlösung und zuletzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, lässt sie einen blauen Niederschlag fallen. Mit Silbernitratlösung bis zum Ueberschuss versetzt, so dass aller freie Cyanwasserstoff als Cyansilber ausgefällt ist, bewahrt das Bittermandelwasser dennoch den Geruch nach bitteren Mandeln oder Benzaldehyd. Der Gehalt an Cyanwasserstoff soll 0,1 Proc. betragen.

Aufbewahrung

In Betreff der Aufbewahrung des Bittermandelwassers ist zu beachten, dass die Bestandtheile desselben besonders im Tageslichte eine theilweise Oxyda-

tion und Veränderung erleiden, oder nach Ansicht der Ozonisten, dass der Luftsauerstoff vom Bittermandelöl nur im Lichte in Ozon übergeführt wird, welches sich in jenem Oele löst und es in Benzoësäure verwandelt. Nebenher läuft eine Ammonbildung auf Kosten des Cyanwasserstoffs und die Bildung eines kohlenstoffreichen Körpers, der Azulmsäure, welcher sich mit bräunlicher Farbe abscheidet. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der Zusatz einer sehr geringen Menge einer Mineralsäure die erwähnten Zersetzungsprocesse bedeutend zurückhält. Da die Pharmakopöe einen solchen Säurezusatz nicht vorschreibt, so muss er auch unterbleiben. Zweckmässig ist es, mit dem Bittermandelwasser Flaschen von circa 150 CC. Capacität total anzufüllen, dicht mit Kork zu schliessen und sie auf den Kopf gestellt in einem geschlossenen Kasten im Keller aufzubewahren.

Prüfung auf Reinheit.

Das Bittermandelwasser darf beim Verdampfen und Erhitzen in einem Porzellanschälchen keinen sichtbaren Rückstand hinterlassen, auch soll es beim Vermischen mit Schwefelwasserstoff sich weder sogleich färben noch trüben. Spuren Zinn müssen zugestanden werden und machen das Präparat nicht verwerflich. Eine Verfälschung mit Chlorwasserstoff, die im käuflichen Präparate angetroffen ist, wird erkannt, wenn man circa 15 CC. des Wassers mit 0,5 Gm. Borax zur völligen Trockne eindampft (wobei die Blausäure sich verflüchtigt), dann den Rückstand mit Wasser aufnimmt und nach dem Ansäuren mit Salpetersäure mit einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds prüft. Ueber die Erkennung eines mit Nitrobenzol dargestellten Kunstproducts findet man Näheres unter *Aqua Lauro-Cerasi* angegeben.

Prüfung des Cyanwasserstoffgehalts.

Die **Prüfung** der Güte des Bittermandelwassers erstreckt sich nur auf den Gehalt an Cyanwasserstoff, welcher $^1/_{10}$ Proc. oder in 1000 Th. des Wassers 1 Th. betragen soll. Die Pharmakopöe giebt auch zugleich ein Verfahren der Bestimmung dieses Gehalts an, und zwar sollen 1000 Th. des Wassers zuerst mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, dann bis zum Vorwalten der Säure mit Salpetersäure gemischt 5 Th. getrocknetes Cyansilber ausgeben. Wie schon oben S. 263 erwähnt ist, befindet sich ein Theil des Cyanwasserstoffs in Verbindung mit Benzaldehyd, welche Verbindung durch Silbernitrat nicht zersetzt wird. Desshalb soll eine ammoniakalische Silbernitratlösung zur Verwendung kommen. Einfacher ist es, zuerst das Bittermandelwasser mit einem kleinen Ueberschuss Aetzammon zu versetzen und zu mischen, dann Silbernitrat und zuletzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzuzusetzen. Das abgeschiedene Cyansilber wird in einem tarirten Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Wasser im Wasserbade getrocknet. Das Aequivalentgewicht des Cyanwasserstoffs ist 27, das des Cyansilbers 134, mithin ist das letztere nahezu 5mal so gross als das erstere, denn $5 \times 27 = 135$. Diese Weise der Gehaltsprüfung beansprucht Zeit und wiederholte Wägungen des Cyansilbers, bis es in der Wasserbadwärme aufhört an Gewicht zu verlieren. Kurz ist das von LIEBIG zuerst angegebene volummetrische Verfahren, welches sich auf das Schema

Volummetrische Bestimmung des Cyanwasserstoffgehalts.

Cyankalium.		Silbernitrat.		Kalinitrat.		Kaliumsilbercyanid.
2 KCy	und	AgO,NO^5	geben	KO,NO^5	und	KCy + AgCy.

stützt. Das Kaliumsilbercyanid ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird aber durch den geringsten Zusatz von Silbernitrat sofort getrübt, denn

Kaliumsilbercyanid.		Silbernitrat.		Kalinitrat.		Cyansilber.
KCy + AgCy	und	AgO,NO^5	geben	KO,NO^5	und	2 AgCy.

Wenn man daher zu einer Cyankaliumlösung Silbernitratlösung zufliessen

lässt, so entsteht erst dann ein Cyansilberniederschlag, nachdem sich das Kaliumsilbercyanid gebildet hat. Dieses Doppelsalz wird übrigens nicht durch überschüssig gegenwärtiges Aetzkali zersetzt. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlormetall ist die durch Silbernitrat bewirkte Trübung nicht Cyansilber, sondern Chlorsilber. Wie aus dem oben erwähnten ersten Schema hervorgeht, entspricht 1 Aeq. Silber oder Silbernitrat 2 Aeq. Cyanwasserstoff. Zu dieser volummetrischen Prüfung wendet man eine Zehntelnormal-Silberlösung an, d. h. eine Lösung von 17 Gm. Silbernitrat in destillirtem Wasser bis auf 1 Liter verdünnt, oder 1,7 Gm. Silbernitrat in destillirtem Wasser bis auf 100 CC. verdünnt.

27 Gm. des Bittermandelwassers werden in einem Cylinderglase mit circa 10 CC. Weingeist versetzt, um es klar zu machen, hierauf mit circa 25 Tropfen Aetzkalilauge oder einer Lösung aus 0,5 Gm. geschmolzenem Aetzkali, so wie einigen Tropfen Chlornatriumlösung gemischt. Nun lässt man aus einer Bürette von der Zehntelnormalsilberlösung allmälig tropfenweise hinzufliessen, so lange die dadurch bewirkte Trübung beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet, bis also eine bleibende Trübung das Ende der Reaction anzeigt. Jeder CC. der Zehntelnormalsilberlösung (enthaltend 0,017 Gm. Silbernitrat oder 0,0108 Gm. Silber) entspricht 0,0054 Gm. Cyanwasserstoff, d. h. gerade der Hälfte des Gewichtes des Silbermetalls. 27 Gm. eines 0,1 procentigen Bittermandelwassers würden also 5 CC. Silberlösung erfordern. Die Zahl der verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,02 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt an Cyanwasserstoff.

Enthält das Bittermandelwasser kleine Mengen Ammonsalz, wie gewöhnlich, so wird sein Cyanwasserstoffgehalt auch etwas zu hoch gefunden werden, weil dann das durch das überschüssige Kali freigemachte Ammon auf die entstehende Silbercyanid- oder Silberchloridtrübung auflösend wirkt. Dieses Plus ist hier immer nur ein äusserst unbedeutendes, so dass es in Rechnung zu ziehen wohl nicht der Mühe lohnt.

Parallel dieser volummetrischen Bestimmungsmethode ist die von BUIGNET angegebene, nach welcher man in Stelle der Silberlösung eine Zehntelnormalkupfervitriollösung anwendet. Diese Methode, welche ebenfalls stets etwas mehr Cyanwasserstoff angiebt, als vorhanden ist, beruht in der Farblosigkeit des angenommenen Doppelcyanids $NH^4Cy + CuCy$. Man versetzt in einer Porzellanschale 27 CC. des Bittermandelwassers mit einem geringen Ueberschuss Aetzammon und lässt dann von obiger Kupferlösung tröpfelnd zufliessen, bis die dadurch entstehende Bläuung durch Umschütteln nicht mehr verschwindet. Die Berechnung ist dieselbe wie bei Anwendung der Silberlösung.

Stathmetische Bestimmung des Cyanwasserstoffgehalts.

Diese volummetrische Bestimmung lässt sich für die pharmaceutische Praxis bequemer gestalten, wenn man sie nämlich in eine stathmetische umsetzt und das Volum der Silberlösung nach dem Gewicht bestimmt. Mit aller Genauigkeit stellt man sich 50 Gm. einer Lösung von 0,85 Gm. Höllenstein, oder 25 Gm. einer Lösung von 0,425 Gm. Höllenstein in destillirtem Wasser dar. In eine cylindrische dünnwandige, circa 40 Gm. fassende Flasche giebt man ($4 \times 5,4 =$) 21,6 Gm. Bittermandelwasser, 15—20 Tropfen Aetzkalilauge (oder 0,4 Gm. geschmolzenes Aetzkali in Wasser gelöst) und 5—6 Gm. oder soviel Weingeist, bis die Flüssigkeit völlig klar ist. Nachdem man die Tara der Flasche mit Inhalt notirt hat, lässt man aus einem tarirten Tropfglase, z. B. aus dem Salleron'schen, welches genau 6 Gm. der stathmetischen Silberlösung enthält, zu der Bittermandelwassermischung unter wiederholtem Umschütteln anfangs einige Gramme, denn aber vorsichtig tropfenweise zufliessen, bis eine constante, durch

Umschütteln nicht wieder verschwindende Trübung eintritt. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung mit 0,025 multiplicirt oder mit 40 dividirt giebt den Procentgehalt an Cyanwasserstoff an. 21,6 Gm. eines 0,1 procentigen Bittermandelwassers würden gerade 4 Gm. von der Silberlösung beanspruchen. Verwendet man 27 Gm. (also 5 × 5,4 Gm.) Bittermandelwasser zur Prüfung, so hätte man das Gewicht der Silberlösung mit 0,02 zu multipliciren oder mit 50 zu dividiren, um die Procentzahl zu erfahren.

Hatte man ein chlorfreies Aetzkali angewendet, so lässt sich dieser stathmetischen Bestimmung diejenige durch Fällung des Cyanwasserstoffs als Cyansilber, Auswaschen und Trocknen desselben anschliessen. Das Cyansilber fällt nämlich nach Uebersättigen mit Salpetersäure vollständig aus.

Will man die BUIGNET'sche Methode, die vollständig für pharmaceutische Zwecke ausreicht, mit Rücksicht darauf, dass sie stets etwas mehr Cyanwasserstoff angiebt, als wirklich vorhanden ist, in eine stathmetische Form bringen, so stellt man sich genau 50 Gm. einer Lösung von 0,65 Gm. kleiner trockner Kupfervitriolkrystalle in destillirtem Wasser dar (die theoretische Menge beträgt 0,6235 Gm. Kupfersalz). Man giebt 21,6 (= 4 × 5,4) Gm. Bittermandelwasser in ein Porzellanschälchen oder in ein Becherglas, welches auf weisses Papier gestellt ist, verdünnt mit 10 Gm. Aetzammon und tröpfelt nun von der Kupferlösung vorsichtig hinzu, so lange die daraus hervorgehende Bläuung nach dem Umrühren im Verlauf einer Minute nicht mehr verschwindet. Das Gewicht der Kupferlösung mit 0,025 multiplicirt oder mit 40 dividirt ergiebt die Procentzahl des Cyanwasserstoffgehaltes. Verwendet man 27 (= 5 × 5,4) Gm. Bittermandelwasser zur Prüfung, so muss das Gewicht der Kupferlösung mit 0,02 multiplicirt oder mit 50 dividirt werden, um die Procentzahl zu erfahren. Die vorbezeichnete stathmetische Kupferlösung ist von einem Gehalte, welcher fast genau zu denselben Resultaten führt, wie die Bestimmung des Cyanwasserstoffgehalts als Cyansilber nach Vorschrift der Pharmakopöe. Diese BUIGNET'sche Methode hat den Vortheil, dass ihre Resultate durch einen Ammongehalt des Bittermandelwassers in keiner Weise irritirt werden.

Wenn man die Lösungen des Silbers oder Kupfers statt bis auf 50 Gm. bis 100 Gm. verdünnt, so ist die Rechnung noch eine leichtere, denn dann ergiebt die Menge der verwendeten Probeflüssigkeit in Gramme ausgedrückt mit 100 dividirt bei Prüfung von 27 Gm. Bittermandelwasser den Procentgehalt an Cyanwasserstoff an. Hätte man z. B. auf 27 Gm. Bittermandelwasser 12,5 Gm. einer der Probeflüssigkeiten verbraucht, so wäre der Procentgehalt 0,125.

Stellung des Bittermandelwassers auf den vorgeschriebenen Gehalt.

Das Destillat, welches man bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe sammelt, wird nie den vorgeschriebenen Cyanwasserstoffgehalt aufweisen, im Allgemeinen wird dieser Gehalt grösser sein und eine Verdünnung des Destillats mit destillirtem Wasser (oder sogenanntem Nachlauf) nöthig machen. Gesetzt, man hätte nach Wegnahme von 22 Gm. für die Prüfung noch 2055 Gm. des Destillats auf den vorschriftsmässigen Gehalt zu stellen. Zu 21,6 Gm. des Destillats wurden 6,5 Gm. der stathmetischen Probeflüssigkeit verbraucht, folglich beträgt der Cyanwasserstoffgehalt (6,5 × 0,02 =) 0,13 Procent. Der vorschriftsmässige Gehalt beträgt aber 0,1 Procent. Folglich

$$0{,}1 : 0{,}13 = 2055 : x\ (= 2671{,}5)$$

Den 2055 Gm. des Destillats sind mithin (2671,5 — 2055 =) 616,5 Gm. Wasser zuzumischen, um es auf 0,1 Procent Cyanwasserstoffgehalt zu reduciren. Wendet man Nachlauf in Stelle des destillirten Wassers zum Verdünnen an, so wäre derselbe ebenfalls auf seinen Cyanwasserstoffgehalt zu untersuchen und die Verdünnung nach der im Folgenden angegebenen Weise auszuführen.

Hatte man nach den im Vorhergehenden erwähnten 2055 Gm. Destillat mit 0,13 Procent Cyanwasserstoffgehalt 850 Gm. Nachlauf mit 0,02 Procent Gehalt gesammelt und man will durch Mischung aus beiden Destillaten ein Wasser mit 0,1 Procent Gehalt darstellen, so ist die Anstellung der Rechnung folgende. Das Hauptdestillat enthält (0,13 — 0,1 =) 0,03 Procent zuviel, der Nachlauf (0,1 — 0,02 =) 0,08 Procent zu wenig Cyanwasserstoff.

zu wenig		zu viel	Hauptdestillat		Nachlauf
0,08	:	0,03	2055	:	x (= 770,6).

Jene 2055 Gm. Destillat wären also mit 770,6 Gm. des Nachlaufes zu verdünnen, um eine 0,1 procentige Mischung darzustellen.

Anwendung des Bittermandelwassers.

Der Heilwerth des Bittermandelwassers beruht in dem Gehalt an Blausäure und daher in der beruhigenden Einwirkung auf das Nervensystem. Man giebt das Bittermandelwasser zu 15—25—50 Tropfen oder zu 0,6—1,0—2,0 Gm. mehrmals am Tage rein oder in Mischungen verbunden mit Narcoticis mehrmals am Tage bei schmerzhaften, von Krämpfen begleiteten Leiden und Entzündungen der Brust- und Unterleibsorgane, besonders bei Entzündungen der Athmungsorgane und den verschiedenen Leiden des Herzens, bei Tuberculose der Lungen, Koliken, Veitstanz, Hysterie etc. Aeusserlich wendet man es in Klystiren (1—2 auf 100) und zu Einspritzungen (1 auf 100) an. Inhalationen werden nicht empfohlen. Die höchste Einzeldosis, welche der Arzt ohne Ausrufungszeichen verordnen darf, beträgt 2,0 Gm., die Dosis auf den Tag 7,0 Gm.

Aqua Amygdalarum amararum diluta.

Kirschwasser. Aqua Amygdalārum dilūta. Aqua Cerasōrum. Aqua Cerasorum amygdalāta. *Eau de cerises noires. Blackcherry water.*

Nimm: Bittermandelwasser einen (1) Theil und destillirtes Wasser neunzehn (19) Theile. Mische sie.

Diese Mischung ersetzt das früher officinelle Kirschwasser, welches man seit 250 Jahren aus frischen oder getrockneten, mit den Kernen zerstossenen, schwarzen Kirschen durch Destillation bereitete, und das wohl neben den bitteren Mandeln das erste blausäurehaltige Medicament war, das man benutzte. Das Kirschwasser war ein sehr dem Verderben unterworfenes Destillat, das gewöhnlich schon nach 14 Tagen der Aufbewahrung Schleimflocken abgesetzt hatte und mit Silbernitrat kaum noch eine Cyanwasserstoffreaction gab. Die von der Pharmakopöe aufgenommene und bereits seit ein Paar Decennien in die pharmaceutische Praxis eingeführte Mischung ersetzt das Kirschwasser vollständig, unterliegt aber dem Verderben ebenso schnell. Verständig wäre es daher gewesen, hätte die Pharmakopöe die Mischung nur zur Dispensation darstellen lassen. Da dies nicht vorgeschrieben ist, so mische man höchstens 150 Gm. vorräthig, erneuere aber dennoch die Mischung wenigstens in je 2 Wochen. Es sind erforderlich zur Mischung von:

Aq. Ceras.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.	Aq. Ceras.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.
30 Gm.	28,5 Gm.	1,5 Gm.	110 Gm.	104,5 Gm.	5,5 Gm.
40 —	38,0 —	2,0 —	120 —	114,0 —	6,0 —
50 —	47,5 —	2,5 —	130 —	123,5 —	6,5 —
60 —	57,0 —	3,0 —	140 —	133,0 —	7,0 —
70 —	66,5 —	3,5 —	150 —	142,5 —	7,5 —
80 —	76,0 —	4,0 —	160 —	152,0 —	8.0 —
90 —	85,5 —	4,5 —	170 —	161,5 —	8,5 —
100 —	95,0 —	5,0 —	180 —	171,0 —	9,0 —

Aqua aromatica.

Schlagwasser. Haupt- und Schlagwasser. Mutterbalsam. Kinderbalsam. Aqua cephalĭca. Aqua s. Balsămum Embryōnum. Aqua apoplectĭca.

Nimm: Salbeiblätter vier (4) Theile, Rosmarinblätter, Pfefferminze, Lavendelblüthen, von jedem zwei (2) Theile, Fenchelsamen, Zimmtkassie, von jedem einen (1) Theil, Weingeist sechsundzwanzig (26) Theile, gemeines Wasser hundert und dreissig (130) Theile. Die zerschnittenen und zerstossenen Species sollen vierundzwanzig Stunden maceriren, dann sollen zweiundsiebenzig (72) Theile durch Destillation abgezogen werden.

Es soll klar und von starkem aromatischem Geruch sein.

Dieses Destillat ist noch ein von den Aerzten aber längst vergessener Repräsentant aus der Unzahl der aromatischen Wässer der lateinischen Küche des 16. Jahrhunderts, wo es auch unter dem Namen *Aqua apoplectica* aus circa 40 Species und unter dem Namen *Aqua cephalica Caroli V imperatoris* (daher der Name Kaiser Carolus' Hauptwasser) aus circa 20 gewürzhaften Species destillirt wurde. Diese Destillate erfreuten sich aber eines weit angenehmeren Geruches als das obige Destillat, zu welchem man die Vorschrift aus einer früheren Ausgabe der Ph. Borussica heranzog. Da dieses Wasser von Aerzten nicht mehr gebraucht wird, das ländliche Publikum wohl meist an ein angenehmer riechendes Schlagwasser gewöhnt ist, was den Verfassern der Pharmakopöe nicht unbekannt gewesen sein dürfte, so hätte man wenigstens diese Vorschrift dem Zeitgeiste entsprechend abändern sollen. Früher hielt man folgende filtrirte Mischung als Substitut der *Aqua aromatica* vorräthig: *Ol. Salviae Gutt. 8, Ol. Rorismarini, Olei Menth. pip., Ol. Lavand., Ol. Foeniculi ãã Gutt. 4, Ol. Cassiae cinn. Gutt. 3, Spirit. Vini 100,0, Aquae destill. 200,0 Gm.*

Die Pharmakopöe verlangt ein klares Destillat, frisch ist es aber gewöhnlich etwas trübe und erst nach einigen Wochen wird es von selbst klar. Durch Filtration lässt sich das frisch bereitete Wasser nur schwierig klar machen.

Aqua Calcariae.

Kalkwasser. Aqua Calcarĭae ustae. Aqua Calcis. Calcarĭa solūta. *Eau de chaux. Lime water.*

Nimm: Gebrannten Kalk einen (1) Theil. Nachdem er mit einer genügenden Menge Wasser gelöscht worden ist, mische unter fleissigem Umrühren fünfzig (50) Theile gemeinen Wassers hinzu. Man lasse einige Stunden hindurch stehen, rühre öfter um und giesse das Gemisch unter Zurücklassung des grössten Theiles des Bodensatzes in ein gut zu verstopfendes Gefäss.

Vor dem Dispensiren muss es filtrirt werden.

Nach der Filtration sei es klar, farblos, von alkalischer Reaction; sowohl durch Wärme als auch durch eingeblasene Luft muss es getrübt werden.

Geschichtliches.

Das Kalkwasser, eine Lösung von Kalkerde in Wasser, wurde erst Mitte des vorigen Jahrhunderts als Medicament benutzt, damals aber auch in derselben Weise bereitet, wie heute, nur dass man es alsbald filtrirt aufbewahrte.

Darstellung

Die Vorschrift zur Darstellung und Bereithaltung des Kalkwassers, welche unsere Pharmakopöe giebt, wird von mancher Seite Tadel einernten, denn man weiss, dass der aus thonhaltigem Kalkstein gebrannte Kalk auch stets kleine Mengen Aetzkali enthält, herrührend aus den den Kalkstein begleitenden Resten verwitterten Feldspaths, einer Doppelverbindung von Kali- und Thonerdesilicat. Beim Brennen (Glühen) des Kalksteins (nicht reinen natürlichen Kalkerdecarbonats) wird jene Doppelverbindung zersetzt und unter Bildung von Kalkerdesilicat Kali bloss gelegt. Diese kleine Menge Kali ist leicht fortgeschafft, wenn man das erste Wasser, womit man den Kalk übergiesst, beseitigt. Die folgenden Wasseraufgüsse liefern dann eine reinere Kalkerdelösung. Dieser Umstand ist von der Pharmakopöe nicht beachtet worden, obgleich es in Erwägung gezogen war. Trotzdem ist es wohl dem Pharmaceuten freigestellt, diese unbedeutende Unterlassungssünde der Pharmakopöe auszugleichen, und das Kalkwasser der besseren Erfahrung gemäss darzustellen.

Das Kalkwasser ist eine bei mittlerer Temperatur, also bei 15—20° C. bewirkte und bei dieser Temperatur gesättigte Kalkerdelösung. Sie enthält in diesem Falle in 800 Theilen nahe 1 Th. Kalkerde. Beim Erwärmen dieser Lösung scheidet ein Theil der gelösten Kalkerde aus. 1250 Th. siedend heisses Wasser lösen höchstens 1 Th. der Kalkerde. Behufs Darstellung des Kalkwassers übergiesst man in einem irdenen Napfe 10 Theile eines gut gebrannten Kalkes in Stücken mit 5 Th. warmem Wasser, welche Menge Wasser sofort von dem Kalk aufgesogen wird. Einige Minuten später erhitzt sich der Kalk selbst bis zum Ausstossen von Wasserdämpfen und zerfällt nun zu einem weissen trocknen Pulver. Hierbei bindet die Kalkerde (Calciumoxyd, CaO) das Wasser und verwandelt sich iu Kalkerdehydrat (CaO, HO). Dieser Vorgang wird im gewöhnlichen Leben mit „Löschen“ bezeichnet. Nach Ansicht der modernen Chemie

ist Calcium zweiatomig und geht das Calciumoxyd ($Ca''O$) mit Wasser (Hydroxyl) in Calciumhydrat

$$\left.\begin{matrix} Ca'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \text{oder} \qquad Ca'' \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

über.

Man giebt nun das Kalkhydrat in einen hohen Topf und übergiesst es mit circa 200 Th. Wasser, rührt einige Male um und lässt es in dicht zugedecktem Topfe 1 Stunde stehen. Nach dieser Zeit giesst man das über dem aus Kalkhydrat bestehenden Bodensatze stehende Wasser, welches das in der Kalkerde etwa enthaltende Kali enthält, ab, übergiesst nun den Rückstand aufs Neue mit 500 Th. kaltem gewöhnlichen Wasser, rührt eine Minute lang um, lässt nun circa eine Stunde absetzen und giesst dann die noch trübe Flüssigkeit von dem schlammigen Bodensatze ab in die Standgefässe, welche man mit guten Korken dicht schliesst. Früher war es Usus, mit der nicht abgesetzten Kalkmilch die Standgefässe ganz anzufüllen. Hatte man von der Füllung behufs der Dispensation einen Theil abgegossen, so füllte man das Gefäss wieder mit Wasser an, schüttelte es um und setzte es wiederum für den späteren Gebrauch an seinen Ort. Es enthielt das Standgefäss dann soviel Kalkerdehydrat, dass es auf ein halbes bis ganzes Jahr ausreichte, Kalkwasser zu liefern. Der Wortlaut der Vorschrift unserer Pharmakopöe lässt diesen Usus nicht mehr zu, denn es soll das Kalkwasser mit etwas ungelöstem Kalkhydrat den Vorrath bilden, von welchem man nach dem Umschütteln zu der Dispensation die nöthige Menge abfiltrirt, ohne den übrigen bleibenden Vorrath durch Zugiessen von Wasser wieder zu ergänzen.

Eigenschaften des filtrirten Kalkwassers und Prüfung desselben.

Das filtrirte Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von schwach alkalischem, etwas herbem erdigen Geschmack, welche Curcumapapier bräunt, durch hineingeblasene Luft und auch durch eine Lösung des Ammonoxalats stark getrübt wird. Mit einem gleichen Gewicht Leinöl vermischt und geschüttelt muss es ein gleichförmiges Liniment geben. In einem Probircylinder zum Kochen erhitzt, trübt es sich unter Ansetzen kleiner mikroskopischer Krystalle des Kalkerdehydrats. Dieses Trübewerden des Kalkwassers beim Erhitzen genügt als ein Zeichen der Güte des Wassers. Das Erhitzen wird in einem Probircylinder vorgenommen.

Aufbewahrung des Kalkwassers.

Wegen der Begierde der Kalkerde, aus der Luft Kohlensäure aufzunehmen und damit unlösliches Kalkcarbonat zu bilden, soll das Kalkwasser in gut verkorkten und tektirten Glasflaschen aufbewahrt werden. (Glasstopfen incrustiren mit Kalkcarbonat und schliessen dann nicht dicht). Steinzeugene Gefässe eignen sich als Standgefässe nicht.

Da das der Luft, welche von Kohlensäure nie frei ist, ausgesetzte Kalkwasser an seinem Niveau Kalkcarbonat bildet, dieses niedersinkt, um der Bildung einer neuen Portion Kalkcarbonat Raum zu lassen, so kann es sich ereignen, dass der ganze Kalkhydratgehalt des Kalkwassers in Carbonat verwandelt wird. Bei diesem Verhalten des Kalkwassers ist es zweckmässig, zwei bis drei Vorrathsgefässe zu halten, dieselben fast bis unter den Kork mit dem Kalkwasser zu füllen, den Kork zu verbinden und die Flaschen auf den Kopf gestellt im Keller aufzubewahren. An der inneren Wandung der entleerten Standgefässe wird sich eine festsitzende Schicht Kalkcarbonat finden. Diese kann leicht mit etwas Salzsäure weggenommen werden.

Das Kalkwasser, welches dispensirt werden soll, ist zu diesem Zwecke laut Vorschrift der Pharmakopöe vorher zu filtriren. Man schüttelt also das Standgefäss um und filtrirt die geforderte Menge des Kalkwassers ab. Die Filtration bietet keine Schwierigkeit und geht schnell von Statten. Das Klarabgiessen aus dem Standgefäss, wie es früher üblich war, ist nicht gutzuheissen, weil am Niveau der abgesetzten Flüssigkeit trotz besten Verschlusses der Flasche immer kleine Kalkcarbonatpartikel vorhanden sind und von der klaren Flüssigkeit beim Decanthiren mit geführt werden.

Dispensation und Anwendung.

Man giebt das Kalkwasser allein oder mit Fleischbrühe, Milch oder einem aromatischen Wasser gemischt in Dosen von 25—250 Gm. gegen Magensäure, Diarrhöe der Kinder beim Entwöhnen von der Mutterbrust, chronischen Ruhren, Darmgeschwüren, bei Tuberkulose, chronischer Bronchitis, chronischem Blasenkatarrh. Aeusserlich wird es zu Waschungen und Umschlägen bei nässenden Wunden, Brandwunden, als Einspritzung bei Blennorrhöen, als Gurgelwasser etc. gebraucht. Ein vielgebrauchtes *Linimentum contra ambustiones* ist ein Gemisch aus gleichen Theilen Leinöl und Kalkwasser. Da das Kalkwasser die Eigenschaft besitzt, pseudomembranöse Gebilde zu lösen, so wird es auch zu Inhalationen (vermittelst des Zerstäubungsapparates) bei Croup und Diphtheritis angewendet. In der pharmaceutischen Praxis benutzt man es, um Brunnenwasser kohlensäurefrei zu machen. Man setzt dem Brunnenwasser eine entsprechende Menge Kalklösung zu, rührt um und lässt das erzeugte Kalkcarbonat absetzen.

Aqua Chamomillae.

Kamillenwasser.

Nimm: Gemeine Kamillenblüthen einen (1) Theil und so viel als hinreichend gemeines Wasser. Davon sollen zehn (10) Theile abdestillirt werden. — Oder es werde durch Mischung bereitet aus: concentrirtem Kamillenwasser einem (1) Theile und destillirtem Wasser neun (9) Theilen.

Aqua Chamomillae concentrata.

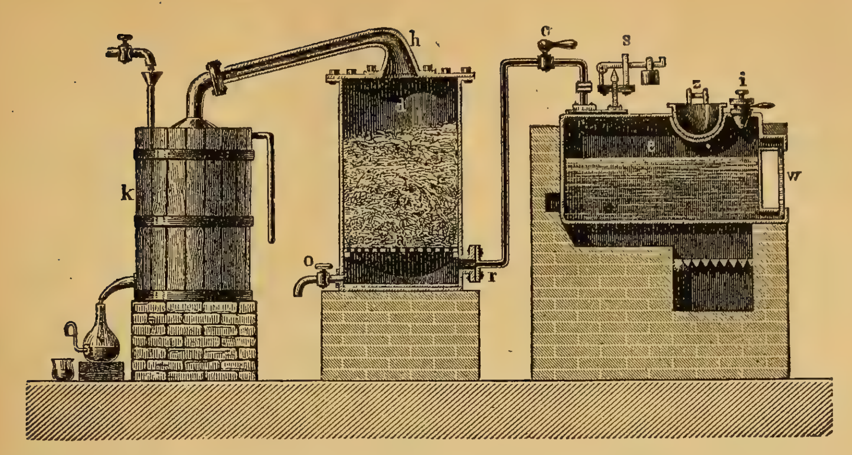
Koncentrirtes Kamillenwasser.

Nimm: Gemeine Kamillenblüthen zehn (10) Theile. Den mittelst Dampfdestillation davon abgezogenen hundert (100) Theilen mische man zwei (2) Theile Weingeist hinzu und destillire hiervon aufs Neue zehn (10) Theile ab.

Es werde in verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt.

Das destillirte Kamillenwasser ist von geringer Dauer und verdirbt unter Schleimflockenbildung und Veränderung des Geruchs und Geschmacks. Da die Pharmakopöe die Darstellung des einfachen Kamillenwassers durch Verdünnung aus concentrirtem Kamillenwasser zugiebt, so dürfte schwerlich die Destillation des einfachen Kamillenwassers noch vorkommen, man wird stets den bequemeren Weg der Mischung einschlagen. Bei diesem Vortheil, welchen die Pharmakopöe bietet und den jeder Apotheker mit Dank entgegennimmt, enthält die Vorschrift dennoch eine Lücke, deren Ausfüllung ein Gegenstand des Streites werden dürfte. Das einfache destillirte Kamillenwasser wird man nicht wegen seiner Hinfälligkeit bereiten, man wird zur Verdünnung des concentrirten Wassers greifen. Diese Verdünnung ist nun aber noch weit weniger haltbar als das einfache destillirte Kamillenwasser. Weingeist zu zwanzig und bis herab auf fünf Procent erweist sich bei den destillirten Wässern als ein Conservationsmittel, von drei Proc. abwärts aber schon als eine Substanz, welche die Verwesung und Zersetzung der organischen Substanzen befördert. Das mit destillirtem Wasser verdünnte concentrirte Wasser wird also noch etwas eher unbrauchbar werden. Es liegt somit auf der Hand, diese Verdünnung nicht vorräthig zu halten, sondern für jedwede Dispensation des Kamillenwassers die Verdünnung des concentrirten Wassers vorzunehmen. Die Pharmakopöe erwähnt diesen letzteren Fall nicht, fordert also ein Vorräthighalten des einfachen Wassers, das voraussichtlich in 10 Fällen 9mal ganz oder theilweise verdorben weggegossen werden muss. Mir scheint es da, wo Kamillenwasser höchst selten von Aerzten verordnet wird, das einzig zweckmässige, das betreffende Standgefäss leer zu lassen und es erst bei Eintritt einer Revision mit dem obligatorischen Inhalt zu versehen.

In Betreff der Bereitung des Kamillenwassers beachte man, die Destillirblase nur bis zur Hälfte mit den Kamillenblüthen und der genügenden Menge Wasser (circa dem 25fachen) anzufüllen, weil die Mischung im Anfange der Kochung hochsteigt und leicht in das Abzugsrohr des Helmes eintreten kann. Zur Darstellung des concentrirten Wassers schreibt die Pharmakopöe die Dampfdestillation vor. Indem ich auf die Commentation zu den „destillirten Wässern im Allgemeinen“, S. 256 und folg., verweise, mache ich darauf aufmerksam, dass die Kamillen stark angefeuchtet locker in den Dampfcylinder eingeschichtet werden und die hindurchzusendenden Dämpfe des kochenden Wassers mindestens eine ⅛ Atmosphäre höhere Spannung haben müssen. Den Modus der Zusammenstellung eines solchen Dampfapparats ergiebt folgende Abbildung. Diese stellt einen Apparat dar, wie man ihn zur Bereitung ätherischer Oele aus Vegetabilien im Grossen benutzt.



e Dampfentwickler, s Sicherheitsventil, w Wasserstandsrohr, z Einsatzkessel, i eingesetzte Infundir- oder Decoctbüchse, c r Dampfrohr, d Dampfcylinder, h Helm, k Kühlrohr. a im Dampfcylinder ein Siebboden, auf welchen das angefeuchtete Vegetabil aufgeschichtet wird.

Die Darstellung des concentrirten Kamillenwassers zerfällt in zwei Operationen, von denen die erste eine sogenannte Dampfdestillation, die zweite aber eine gewöhnliche Destillation ist, aber auch beliebig durch eine Dampfdestillation ersetzt werden kann, es muss dann aber der Dampf mit genügend erhöhter Spannung in und durch das Gemisch von einfachem Kamillenwasser mit Weingeist geleitet werden.

Das wässrige Destillat ist wegen der darin suspendirten Theilchen blauen Kamillenöls etwas wenig trübe und bläulich schimmernd. Filtrirt man das Wasser, so wird es klar und farblos, weil jene Oeltröpfchen im Filtrum zurückbleiben. Das destillirte Kamillenwasser enthält neben dem blauen ätherischen Oele auch noch ein in Wasser weit löslicheres, farbloses, flüchtiges Oel der Kamillen gelöst, was in Sonderheit ihm Geschmack und Geruch giebt, ganz verschieden von Geschmack und Geruch einer entsprechenden Lösung oder Mischung aus blauem Kamillenöl mit Wasser. Das destillirte Kamillenwasser reagirt auch frisch bereitet häufig etwas säuerlich und dann verdirbt es um so rascher beim Aufbewahren.

Aqua chlorata.

Chlorwasser. Aqua Chlori. Chlorum solutum. Liquor Chlori. Aqua oxymuriatica. *Chlore liquide. Eau chlorée. Chlorine water. Oxymuriatic acid.*

Eine klare, gelblichgrüne Flüssigkeit von erstickendem Geruch, welche mit Lackmustinctur getränktes Papier sofort entfärbt.

Mit metallischem Quecksilber geschüttelt, so dass das Chlor vollständig absorbirt wird, darf es blaues Reagenspapier ganz und gar nicht oder doch nur sehr wenig röthen.

Hundert Theile Chlorwasser mit drei Theilen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls, welches in mit Salzsäure sauer gemachtem Wasser gelöst ist, geschüttelt dürfen dann übermangansaure Kaliflüssigkeit nicht mehr entfärben; es soll daher nahe zu 0,4 Theile Chlor in hundert Theilen enthalten.

Man schütze es vor Licht und bewahre es in kleinen, stets vollgehaltenen, mit gläsernen Stopfen geschlossenen Flaschen auf.

Geschichtliches. Der grosse SCHEELE war der erste, welcher im Jahre 1774 freies Chlor darstellte, als er Braunstein (Manganhyperoxyd) mit Salzsäure behandelte. Er erkannte im Chlor eine besondere Luftart und nannte sie dephlogistisirte Salzsäure, indem er der damals noch gültigen STAHL'schen Theorie vom Phlogiston folgend annahm, dass der Braunstein der Salzsäure das Phlogiston entzogen habe. Als sich die LAVOISIER'schen antiphlogistischen Ansichten Eingang verschafften, war es BERTHOLLET, welcher im Jahre 1785 zu beweisen suchte, dass bei gegenseitiger Einwirkung von Braunstein und Salzsäure letztere Sauerstoff aus dem Braunstein aufnehme und oxygenirt (oxydirt) werde. Daher erhielt das Chlor den Namen oxygenirte Salzsäure, *Acidum oxymuriaticum.* Ein Vierteljahrhundert später stellten GAY-LUSSAC und THÉNARD vergebliche Versuche an, der oxygenirten Salzsäure Sauerstoff zu entziehen und gelangten zu der ziemlichen Gewissheit, dass diese oxygenirte Salzsäure ein einfacher Körper sein müsse. Ein Jahr später (1810) erkannte H. DAVY mit aller Sicherheit in dieser Säure einen einfachen Körper und nannte ihn wegen seiner grüngelben Farbe Chlorine, welchen Namen er aus dem griechischen χλώρος, grünlichgelb, bildete.

Vorkommen in der Natur. Freies Chlor kommt in der Natur nicht vor, wohl aber in unermesslich grossen Mengen verbunden mit Metallen, besonders mit Natrium als Steinsalz, Kochsalz.

Eigenschaften des Chlors. Bei gewöhnlicher Temperatur stellt das Chlor ein Gas von grünlichgelber Farbe dar, welches durch Druck und Kälte sich zu einer schweren dunkelgelben Flüssigkeit verdichten lässt. Es ist bei mittlerer Temperatur nahe 2½ mal specifisch schwerer als die atmosphärische Luft. 100 CC. Chlorgas wiegen an-

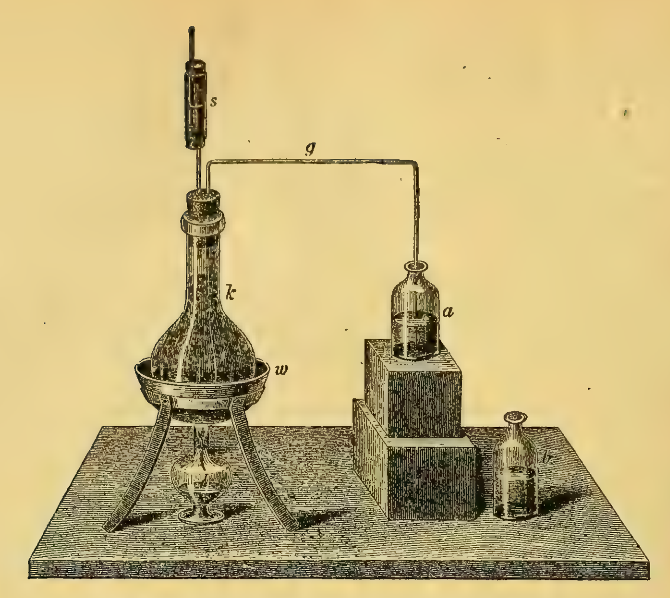
nähernd 0,31 Gm. 1 Vol. Wasser von circa 10° C. vermag 3 Volume Chlorgas bei gewöhnlichem Luftdruck zu absorbiren. Chlorgas eingeathmet ist ein tödtliches Gift. In grösserer Menge mit Luft eingeathmet erzeugt es heftigen Katarrh und selbst unheilbare Lungenleiden. Als Gegengift eingeathmeten Chlorgases dienen Aufathmen von Weingeist und Aetherdampf, Aetzammon, besonders aber Gebrauch des HAGER'schen Olfactorium (S. 57) und Einnehmen von Aetherweingeist, *Liquor Ammonii anisatus*, *Spiritus Aetheris nitrosi.*
Diese Gegenmittel sind jedoch sofort anzuwenden, wenn sie nützen sollen.

Darstellung des Chlorwassers.

Das Chlorwasser ist ein mit Chlorgas gesättigtes Wasser. Bei mittlerer Temperatur absorbirt Wasser ungefähr 2 Volum, bei 10—12° nahe 3 Volum Chlorgas. Obgleich die Darstellung des Chlorwassers keine Schwierigkeit darbietet, so hat man dennoch in Betreff der Chlorgasentwickelung und der Ausführung der Absorption des Chlorgases durch das Wasser zum Uebermaass eine Menge Vorschriften und Vorschläge gemacht und ebensoviel Apparate zusammengestellt. Ich halte nun das Verfahren, was am leichtesten ausführbar ist und den einfachsten Apparat erfordert, für das beste. Die *Pharmacopoea Borussica*, ed. VII, scheint von derselben Ansicht ausgegangen zu sein und hat eine Vorschrift gegeben, welche seit einer Reihe von Jahren in praktischer Beziehung als eine der besten befolgt wurde. Die Vorschrift dieser Pharmakopöe lautete ungefähr: Man fülle einen Kolben mit haselnussgrossen Stücken des natürlichen Manganhyperoxyds (Braunsteins), giesse dann soviel rohe Chlorwasserstoffsäure dazu, dass der Kolben davon halb voll ist, und verschliesse letzteren in kunstgerechter Weise. Zwei Flaschen werden halb mit destillirtem Wasser gefüllt und in das Wasser der einen Flasche das Chlorgas geleitet, nachdem man den Kolben in ein Wasserbad gestellt hat. Sobald der obere leere Theil der Flasche mit dem gelblichgrünen Gase angefüllt ist, wird dieselbe weggenommen und durch die andere ersetzt. Die erstere Flasche wird zugestopft und das Wasser darin mit dem Gase durchschüttelt. Wenn nun die zweite Flasche in ihrem leeren Raume mit Chlorgas gefüllt ist, wird sie wiederum mit der ersten vertauscht und auf gleiche Weise wie diese behandelt. Diese Operation wird so oft wiederholt, als das Wasser Chlorgas absorbirt. Wenn eine Absorption aufhört, wird die Flüssigkeit aus dem Kolben ausgegossen, das darin verbleibende Manganhyperoxyd durch Aufgiessen und Abgiessen von Wasser abgewaschen und der Kolben mit seinem Manganhyperoxydinhalt zur nächsten Chlorwasserbereitung aufgehoben.

Ein Stehkolben *k*, der unter der Bezeichnung Chlorgaskolben in der Reihe der anderen gläsernen Apparate zur Hand steht, wird also bis zur Hälfte seines Halses mit ungefähr haselnussgrossen und durch Absieben vom Pulver befreiten Braunsteinstücken gefüllt, auf ein Drathgeflecht oder in ein Sand- oder Wasserbad *w* gestellt, mit einer angemessenen Menge roher Salzsäure beschickt, mit einem Stopfen, dem ein gläsernes Gasleitungsrohr *g* und ein Sicherheitsrohr *s* eingesetzt ist, geschlossen. Da die Entwickelung von Chlorgas sogleich eintritt, so leitet man das entwickelte Gas sofort bis auf den Boden einer Flasche aus weissem Glase, die zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Mit der Anordnung, dass der Kolben mit den Braunsteinstücken angefüllt werden solle, ist keinen Falles ein Anfüllen bis dicht unter den Stopfen gemeint, denn das an den obersten Braunsteinstücken entwickelte Chlorgas reisst unter Spritzeln Manganchlorür nach dem Gasleitungsrohre hinüber. Man beschickt daher den Kolben bis kaum zur Hälfte des Halses.

Weil das Einathmen des Chlorgases für die Gesundheit von sehr gefährlichen



Einfacher Apparat zur Darstellung des Chlorwassers.

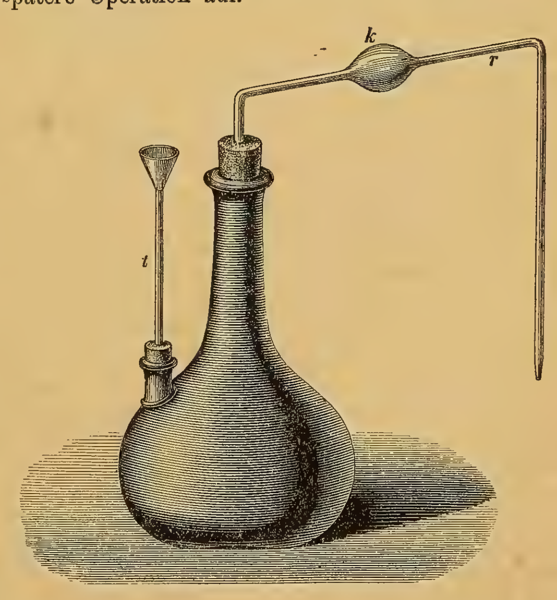
Folgen sein kann, überhaupt das Einathmen einer chlorhaltigen Luft schädlich, selbst lebensgefährlich ist, so nimmt man die Chlorentwickelung, wenn ein abgeschlossener gutziehender Raum im Laboratorium nicht vorhanden ist, unter freiem Himmel vor und zwar an einem luftigen Orte, der den directen Sonnenstrahlen nicht ausgesetzt ist. Um die Flasche, in welche das Chlorgas geleitet wird, stellt man ein Blech, eine Pappscheibe oder umwickelt sie mit einem Tuche, damit auch die gebrochenen Sonnenlichtstrahlen abgehalten werden. Das Tageslicht bewirkt nämlich eine allmäliche Zersetzung des Chlorwassers und veranlasst darin die Bildung von Chlorwasserstoff.

Wird eine Säure mit einem Gehalte von 30—35 Proc. Chlorwasserstoff angewendet, so geht ohne künstliche Erwärmung die Chlorentwickelung vor sich und dauert längere Zeit. Sobald sie schwächer auftritt und die in dem Absorptionswasser aufsteigenden Gasblasen sparsam werden, wird der Kolben gelind erwärmt. Eine Temperatur von 50—70° C. genügt. Hat man kein zu grosses Entwickelungsgefäss und hat man dieses auf ein Messingdrathnetz gestellt, so genügt die kleine Flamme einer Weingeistlampe, es darf aber die Flamme das Drathnetz (oder den Kolbenboden) nicht berühren, weil eine starke lokale Erhitzung am Kolbenboden ein Zerspringen desselben herbeiführen könnte. Zur Darstellung von 2000 Gm. Chlorwasser genügt ein Kolben von 500 Gm. Rauminhalt, der mit der oben angegebenen Menge Manganhyperoxyd und 150—180 Gm. einer 30 bis 35 proc. Salzsäure beschickt wird. Zwei Flaschen *a* und *b*, wie sie in der vorhergehenden Figur angegeben sind, von weissem Glase und mit Glasstopfen versehen, jede bis zur Hälfte des Rauminhaltes mit 750—1000 Gm. destillirtem Wasser beschickt, stehen zur Hand. In das Wasser der einen Flasche *a* lässt man nun durch das Gasleitungsrohr *g* das Chlorgas hineintreten, so lange bis sich der Raum über dem Wasser mit dem grünlichgelben Chlorgase angefüllt zeigt. Man nimmt alsdann diese Flasche fort und legt die andere Flasche *b* vor, jene aber verschliesst man mit dem Stopfen und schüttelt

sie kräftig. Das Wasser absorbirt das Gas, und wenn man die Flasche dann öffnet, so strömt mit Gewalt die äussere Luft hinein. Ist der leere Raum der Flasche *b* mit Chlorgas gefüllt, so nimmt man sie fort, verschliesst sie mit dem Stopfen und legt wieder die Flasche *a* vor. Die von der Gasleitungsröhre weggenommene Flasche wird ebenfalls geschüttelt. Dieses Wechseln der Flaschen und das Schütteln geschieht so oft, bis das Wasser Chlorgas nicht mehr absorbirt, bis also nach dem Schütteln der leere Raum der Flasche mit gelbgrünlichem Gase gefüllt bleibt und beim Aufheben des Stopfens ein Eindringen der Luft nicht bemerkbar ist. Mit dem auf diese Weise fertig gemachten Chlorwasser werden Flaschen von 120—200 Gm. Rauminhalt mit gut eingeriebenen Glasstopfen bis zur Mündung angefüllt, die Glasstopfen aufgesetzt, mit kaltem Wasser die Flaschen abgespült, mit einem Tuche abgetrocknet, dann sogleich mit feuchtem Pergamentpapier dicht tectirt und nun alsbald in den Kellerraum gebracht. Diese Operationen geschehen an einem luftigen Orte, und man hütet sich sorgsam, Chlorgas aufzuathmen. Sollte letzteres dennoch geschehen sein, so gebrauche man sofort ein Paar der oben Seite 277 angegebenen Gegenmittel. Wiewohl das Rauchen einer Cigarre bei der Arbeit unstatthaft ist, so dürfte es im vorliegenden Falle nachgegeben werden, denn merkwürdiger Weise wird der Rauchende weniger vom Chlorgase belästigt.

Der Kolben wird geöffnet, die Flüssigkeit in eine Kloake gegossen und das zurückbleibende Manganhyperoxyd einige Male durch Eingiessen von Wasser und Ausgiessen abgewaschen. Nachdem man alles Wasser aus dem Kolben hat abtropfen lassen, schliesst man ihn wieder mit dem Stopfen und dem Gasleitungsrohr und hebt ihn für eine spätere Operation auf.

Die Zerbrechlichkeit des gläsernen Kolbens, die Erneuerung der durch das Chlorgas zerstörten Korkstopfen sind sehr unangenehme Umstände, welche man so viel als möglich zu vermeiden sucht. Man hat daher Kolben von feuerfestem Thon*), die auf specielles Verlangen mit eingeriebenen und durchbohrten Stopfen aus gebranntem Thon oder aus Talkstein versehen werden, als Chlorgasentwickelungsgefässe angefertigt. Sollte das Gasleitungsrohr nicht dicht die Bohröffnung schliessen, so nimmt man etwas Siegellack zu Hülfe. Der Kolben hat eine Tubulatur zur Aufnahme eines Trichterrohrs, das zugleich als Sicherheitsrohr dient. Man füllt den



Chlorentwickelungskolben aus feuerfestem Thon.

*) Sie werden von der *(March*'schen*)* Thonwaarenfabrik in Charlottenburg bei Berlin angefertigt und können von der Firma *Warmbrunn, Quilitz & Co.*, Berlin, Rosenthaler Str. 40, jeder Zeit bezogen werden.

Kolben mit den Braunsteinstücken, setzt das Gasleitungsrohr auf (macht den Stopfen erforderlichen Falles mit Kitt dicht) und giesst durch das Trichterrohr, welches bis auf den Boden des Kolbens reicht, die Säure.

Wie in der Abbildung ersichtlich, ist dem Kolben ein Gasleitungsrohr aufgesetzt. Dieses Rohr hat in der Mitte des aufsteigenden Theiles *r* eine kugelförmige Erweiterung, in welcher sich etwa in Folge der Gasentwickelung fortgerissene Theilchen des Kolbeninhaltes neben Feuchtigkeit ansammeln und daraus bei grösserer Anhäufung in den Kolben zurückfliessen können.

Das Temperaturmaass ist, wie schon oben bemerkt wurde, von grossem Einfluss auf die Chlorgasmenge, welche das Wasser aufnehmen kann. Wasser von + 9 bis 10° C. nimmt die grösste Menge Chlorgas auf, nämlich 2,75 bis 3 Volum. Bei 5° nimmt es 2,0 Volum, bei 17,5° aber 2,5 Volum Chlor auf. Daraus ergiebt sich von selbst die Nothwendigkeit, ein Absorptionswasser von 9—12° oder von der Temperatur unserer Keller in Anwendung zu bringen. In der Nähe von 1 bis 3° Wärme bilden sich beim Hineinleiten des Chlors in das Wasser auf dessen Oberfläche blassgelbliche durchscheinende Bröckchen, die auch selbst das Gasleitungsrohr verstopfen. Sie sind ein Chlorhydrat (Cl,10HO), das schon bei einigen höheren Wärmegraden das Chlorgas unter Aufbrausen fahren lässt und flüssig wird. Da der grösste Verbrauch des Chlorwassers in der wärmeren Jahreszeit stattfindet, so ist es ganz passend den Chlorwasservorrath in den Monaten April oder an kühlen Maitagen anzufertigen. Arbeitet man im Winter, so hat man das Wasser bis auf circa 15° zu erwärmen.

Die Verwendung eines WOULF'schen Flaschenapparates, wie sie von Einigen vorgeschlagen wird, ist nicht zu empfehlen, denn die umständliche Aufbauung dieses Apparats und die Menge von Korkverschlüssen, welche von dem Chlorgase zerstört werden und das Chlorwasser mit gechlorten organischen Substanzen verunreinigen, sind Gründe genug.

Zweckmässig bei Darstellung des Chlorwassers für Veterinairzwecke ist es, wenn man das Wechseln der Flaschen mit dem Absorptionswasser nicht ausführen will und der Verlust an Chlorgas, was aus dem Wasser in die Luft tritt, als unerheblich angesehen wird, eine mit dem Wasser ziemlich angefüllte Flasche vorzulegen, das äusserste Ende des Gasleitungsrohres in ein Säckchen von ausgewaschener feiner weisser Leinwand zu stecken und das obere Ende des Säckchens mit ausgewaschenem Zwirn fest zu schnüren. Das einströmende Chlor bläht das Säckchen auf und presst sich durch die Oeffnungen des Gewebes in feinzertheilter Form hindurch, in welcher Art es vom Wasser leichter aufgenommen wird. Der Einfluss des Chlors auf die Leinwand ist kaum bemerkbar.

Chlorgas ausgebende Mischungen sind verschiedene im Gebrauch. Die aus Braunstein oder Manganhyperoxyd und Chlorwasserstoffsäure haben wir oben bereits kennen gelernt. Dadurch, dass der Kolben fast mit Manganhyperoxyd angefüllt ist und etwa mit dem Chlorgase fortgerissener Chlorwasserstoff mit Braunstein in Berührung kommt, ist ein Uebertreten von Chlorwasserstoffgas in das Gasleitungsrohr nicht gut möglich. Wird dagegen ein pulvriger Braunstein genommen, der sich am Boden des Entwickelungsgefässes festsetzt, so ist die Chlorgasentwickelung aus der aufgegossenen concentrirten Salzsäure stürmischer, und das Chlorgas reisst aus der oberen Schicht der Salzsäure Chlorwasserstoff mit sich fort. Diesem Uebelstande weicht man jedoch aus, wenn man die Salzsäure soweit mit Wasser verdünnt, bis sie nicht mehr raucht. In diesem Falle ist jedoch wieder die Chlorgasentwickelung sehr gehemmt und muss durch vermehrte Wärme unterstützt werden.

Eine zweite, früher gewöhnlich angewendete, Chlorgas ausgebende Mischung besteht aus 160 Theilen Kochsalz (Chlornatrium), 100 Theilen Braunstein, 150

Theilen Engl. Schwefelsäure und 75 Theilen Wasser. Die Schwefelsäure wird mit dem Wasser verdünnt, ehe man sie auf das Gemisch aus Kochsalz und Braunstein giesst. 100 Theile Kochsalz geben über 50 Theile Chlor aus.

Ein drittes Gemisch besteht aus 10 Theilen Kalibichromat, 15 Th. Wasser und 68 Th. einer Chlorwasserstoffsäure von 1,120—1,124 spec. Gewicht (oder 30 Th. Wasser und 52 Th. einer rohen Säure von 1,160—1,170 spec. Gewicht). Die Entwickelung aus dieser Mischung geschieht durch Erwärmen bis zum Aufkochen, und man erhält ungefähr 7 Th. Chlor. Im Anfange der Chlorgasentwickelung aus dieser Mischung tritt gemeiniglich auch etwas Chlorwasserstoff mit dem Chlor in die Vorlage. Man muss daher das zuerst auftretende Chlorgas besonders auffangen.

Endlich hat man auch vorgeschlagen, Chlor aus 65 Theilen Chromgelb, 65 Theilen Kochsalz, 240 Th. concentrirter Schwefelsäure und 240 Th. Wasser zu entwickeln, und den Kolben in ein Sandbad zu stellen.

Von allen diesen Mischungen ist die aus Braunstein und Salzsäure die bequemste und billigste.

Theorie der Chlorentwickelung.

Wenn man die Chlorwasserstoffsäure (HCl) durch Mangansuperoxyd (MnO^2) zersetzt, so bildet sich Manganchlorür (MnCl), Wasser (HO) und freies Chlor (Cl). Das Mangan verbindet sich nämlich zuerst mit dem Chlor der Chlorwasserstoffsäure zu Mangansuperchlorid ($MnCl^2$) und der Sauerstoff des Mangansuperoxyds mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser. Das Mangansuperchlorid zerfällt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in Manganchlorür und Chlor. Wie man sieht, wird nur aus der Hälfte der Chlorwasserstoffsäure Chlor frei gemacht.

$$\underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\,HCl} \text{ und } \underset{\text{Mangansuperoxyd.}}{MnO^2} \text{ geben } \underset{\text{Mangansuperchlorid.}}{MnCl^2} \text{ und } \underset{\text{Wasser.}}{2\,HO}$$

$$\underset{\text{Mangansuperchlorid.}}{MnCl^2} \text{ zerfällt in } \underset{\text{Manganchlorür.}}{MnCl} \text{ und } \underset{\text{Chlorgas.}}{Cl}$$

oder nach Ansicht der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} \text{ und } \underset{\text{Mangansuperoxyd.}}{Mn''O_2} \text{ geben } \underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{Mn''Cl_4} \text{ und } \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

$$\underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{Mn''Cl_4} \text{ zerfällt in } \underset{\text{Manganbichlorid (Manganprotochlorid).}}{\left.\begin{matrix}Mn''\\Cl_2\end{matrix}\right\}} \text{ und } \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Wird eine Mischung aus Braunstein, Chlornatrium (NaCl) und Schwefelsäurehydrat (SO^3,HO) erwärmt, so bilden sich schwefelsaures Manganoxydul (MnO,SO^3), schwefelsaures Natriumoxyd (NaO,SO^3), freies Chlor (Cl) und Wasser. Hierbei wirkt zuerst die Schwefelsäure auf das Chlornatrium und entbindet daraus Chlorwasserstoffsäure, welche unter Chlorentwickelung durch das Mangansuperoxyd zersetzt wird. MnO^2 und NaCl und $2(SO^3+HO)$ liefern MnO,SO^3 und NaO,SO^3, ferner 2HO und Cl. — Oder

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd.}}{MnO_2} \text{ und } \underset{\text{Schwefelsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}(SO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)} \text{ und } \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\text{geben } \underset{\text{Mangansulfat.}}{\left.\begin{matrix}(SO_2)''\\Mn''\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Natriumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}(SO_2)''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} \text{ und } \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Wird 2fach chromsaures Kaliumoxyd (Kalibichromat, $KO, 2CrO^3$) mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, so bildet sich Chlorkalium (KCl), Chromchlorid (Cr^2Cl^3), Wasser (HO) und freies Chlor (Cl). — $KO, 2CrO^3$ und 7HCl geben KCl; Cr^2Cl^3; 7HO und 3Cl.

Eigenschaften des Chlorwassers.

Völlig gesättigtes Chlorwasser ist eine klare blass-grünlich-gelbliche Flüssigkeit von schwach styptischem, etwas scharfem Geschmacke und äusserst erstickendem Chlorgeruche. Lackmuspapier und andere organische Farben werden davon gebleicht. Der Luft ausgesetzt exhalirt es Chlorgas, und unter dem Einflusse des Tageslichtes zersetzt es sich in der Art, dass das Chlor mit einem entsprechenden Theile Wasserstoff des Wassers Chlorwasserstoffsäure bildet und Sauerstoff frei wird.

Aufbewahrung des Chlorwassers.

Da das Wasser nur zwischen 8 bis 12° C. die grösste Menge Chlor zu absorbiren vermag, so wird auch das bei dieser Temperatur gesättigte Chlorwasser bei höheren Temperaturen mehr oder weniger Chlorgas fahren lassen. Unsere Keller, welche durchschnittlich eine Temperatur von 10° C. haben, eignen sich also am besten als Aufbewahrungsort des Chlorwassers. Als Aufbewahrungsgefässe passen starkwandige Flaschen von 50—100 CC. Rauminhalt mit einigermassen conischen Glasstopfen, welche Flaschen bis unter den Stopfen mit dem Chlorwasser angefüllt mit Pergamentpapier tectirt werden. Schwarze oder sogenannte Hyalithgläser haben das Unangenehme, dass man nicht hineinsehen kann. Sie sind auch zwecklos, wenn man die mit Chlorwasser gefüllten Flaschen in einem Holzkasten placirt. Es ist Hauptsache, dass in den Flaschen keine atmosphärische Luft vorhanden ist. Bei einer solchen Aufbewahrung bleibt das Chlorwasser ein ganzes halbes Jahr von untadelhafter Beschaffenheit. In dem Dispensirlokale hält man ein Gefäss mit Chlorwasser nicht gern zur Hand, sondern holt den jedesmaligen Bedarf aus dem Keller. Hat man grosse Quantitäten Chlorwasser aufzubewahren, so können auch wohl grosse Flaschen dazu in Anwendung kommen, nur ist es eben Hauptsache, dass sie bis unter den Stopfen gefüllt sind. Dabei hat man aber wohl die Ausdehnung des Wassers im Auge zu halten, und nicht etwa das kältere Wasser in den wärmeren Keller zu bringen. Grosse Flaschen sind in einem solchen Falle dem Zersprengtwerden leicht ausgesetzt. Kleine Reste Chlorwasser in den Vorrathsflaschen giesst man fort. Korkpfropfen werden durch Chlorwasser zerstört, zerbröckeln und unterstüzen die Bildung von Chlorwasserstoff. Das Tektiren der Gefässe ist nothwendig, einerseits um den Stopfen festzuhalten, andererseits bei dem ungenügenden Verschluss mit Glasstopfen die Abdunstung des Chlors zu verhindern. Tekturen aus Papier, Pergamentpapier, dichtem Zeuge, auch mit Collod überzogen, werden mürbe und zerbrechen beim Berühren. Thierblase, die man trocken weich gerieben und dann mit Collod, das durch Zusatz von ungefähr ½ Proc. Paraffin geschmeidig gemacht ist, auf beiden Seiten überzogen hat, fand ich noch am brauchbarsten für den vorliegenden Zweck. Man kann auch um den Stopfen, wenn dieser nämlich keine Pilzform hat, nach dem gehörigen Abtrocknen eine Schicht einer durch Wärme weich gemachten Mischung aus Paraffin, Wachs, Venedischem Terpenthin ana 1 Theil und Talksteinpulver 2 Th. andrücken und mit einem erwärmten kleinen Spatel und dem Finger fest drücken und glatt streichen. Endlich kann man am zweckmässigsten über Stopfen und Flaschenhals gläserne oder porzellanene Töpfchen, Bechergläser etc. stülpen, deren Rand, mit welchem sie der oberen Flaschenwölbung aufstehen, mit etwas weichem Harzcerat bestrichen ist. Diese letztere Methode kann ich ganz besonders empfehlen, da sie eine Abschliessung der Luft am sichersten möglich macht.

Bei Dispensation des Chlorwassers vergesse man nicht, dass dieses stets Chlor exhalirt und daher, in eine Flasche gegossen, diese mit Chlorgas füllt. Giesst man nun aus einem anderen Gefässe Flüssigkeit dazu, so steigen die Chlordämpfe in dieses auf und ertheilen seinem Inhalte einen Chlorgeruch. Das Chlorwasser wird daher stets den Mixturen zuletzt zugesetzt. Diese Mixturen dispensirt man in verdunkelten Gläsern. Bemerken muss ich hierbei, dass es eine sehr geschmacklose Manier ist, zur Verdunkelung der Gläser Papier oder einen Farbenanstrich in Schwarz zu verwenden, welche Farbe auf den Kranken niemals einen angenehmen Eindruck macht. Andere Farben (besonders gelb und braungelb) lassen denselben Zweck erreichen. Mischungen aus Chlorwasser mit schleimigen Flüssigkeiten, gefärbten Zuckersäften etc. verlieren sehr bald ihren Chlorgeruch.

Dispensation des Chlorwassers.

Prüfung. Mehrere Tropfen Chlorwasser in einem Glasgefäss verdampft, dürfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher würde der Annahme Raum geben, dass statt destillirten Wassers Brunnenwasser zur Chlorwasserbereitung verwendet sei, oder er verdankt sein Dasein einer sorglosen Bereitungsweise. Ob er in Chlorcalcium, Manganchlorür, einer Chromverbindung besteht, lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege näher bestimmen.

Prüfung des Chlorwassers.

Ein gutes Chlorwasser bleicht damit befeuchtetes Lackmuspapier sofort, ohne es vorher zu röthen. Eine Röthung des Lackmuspapiers verräth Chlorwasserstoffsäure. Um diese nachzuweisen, schüttelt man 30 Gm. des Chlorwassers mit 5—8 Gm. reinem Quecksilber kräftig durcheinander, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, filtrirt und prüft mit Lackmuspapier. Eine äussert schwache Röthung macht das Präparat nicht verwerflich, da fast ein jedes längere Zeit aufbewahrte Chlorwasser diese Reaction zeigen wird. Wenn auch das Papier nicht geröthet wird, so erzeugt Silbernitratlösung in dem Filtrat gemeiniglich doch eine Trübung. Wird Quecksilber mit Chlorwasser geschüttelt, so bildet sich Quecksilberchlorür (Calomel), welches in dem Wasser unlöslich und von fein zertheiltem anhängendem Quecksilber grau gefärbt ist. Die vorhandene Chlorwasserstoffsäure lässt das Quecksilber unberührt und verbleibt in dem entchlorten Wasser.

Die Güte des Chlorwassers wird nach seinem Gehalt an freiem Chlor abgeschätzt. Unsere Pharmakopöe fordert einen Gehalt von mindestens 0,383 Gew. Proc. Chlor. Diese Zahl wird von der Pharmakopöe mit „nahezu 0,4 Proc.“ abgerundet. Den Chlorgehalt lässt sie nach der GRAHAM-OTTO'schen Methode messen. Diese beruht auf der Formel:

Prüfung des Chlorwassers auf seinen Chlorgehalt.

Eisenoxydul.		Chlor.		Wasser.		Eisenoxyd.		Chlorwasserstoff.
$2FeO$	und	Cl	und	HO	geben	Fe^2O^3	und	HCl.

Zu der Reaction ist mit Weingeist gefälltes Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol, Ferrosulfat) von der Formel $FeO,SO^3 + 7HO = 139$ vorgeschrieben. 2 Aeq. oder $2 \times 139 = 278$ des kryst. Eisenvitriols erfordern zur vollständigen Oxydation ihres Eisenoxydulgehalts 1 Aeq. = 8 Sauerstoff, welches 1 Aeq. Chlor = 35,5 entspricht. Den Sauerstoff liefert 1 Aeq. Wasser (HO), welches durch 1 Aeq. Chlor zerlegt wird. Die Aequivalentgewichte 278 und 35,5 verhalten sich zu einander wie 3 : 0,383, d. h. 3 Th. Eisenvitriol werden unter Gegenwart von Wasser durch 0,383 Th. Chlor vollständig oxydirt, oder mit anderen Worten: das Eisenoxydul in 3 Th. Eisenvitriol wird durch 0,383 Th. Chlor in Eisenoxyd verwandelt. Die Pharmakopöe lässt ausser dem Eisenvitriol auch noch etwas Salzsäure zusetzen, um das Eisenoxyd mit der zu seiner Lösung nöthigen Säure zu versehen.

Die Prüfung führt man nun in folgender Weise aus: In eine enge cylindrische Flasche von circa 50 CC. Rauminhalt giebt man 33,4 CC. oder 33,3 Gm. des Chlorwassers*), dazu giebt man 1,0 Gm. des trocknen, mit Weingeist gefällten Eisenvitriols, welchen man in einigen CC. destillirtem Wasser und 3—4 CC. Salzsäure gelöst hat, verschliesst die Flasche mit dem Finger und schüttelt einige Male um. Nach ungefähr einer Minute giebt man von der Flüssigkeit in ein Reagirglas, in welches man vorher mehrere Tropfen der Kalihypermanganatlösung eingegossen hatte. War alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt, so wird die Kalihypermanganatlösung sich nicht entfärben. Der Vorwurf, dass diese Prüfungsmethode nicht genügend sichere Resultate gebe, ist von keiner Erheblichkeit, da es sich hier nicht um eine chemische Analyse, sondern nur um die Constatirung eines als Medicament brauchbaren Körpers handelt. Diese Prüfungsmethode ist jedenfalls dem Pharmaceuten eine ungemein handgerechte. Ueber die Chlorbestimmungen werden wir noch unter „Chlorkalk" weitere Gelegenheit finden, Ausführlicheres zu besprechen.

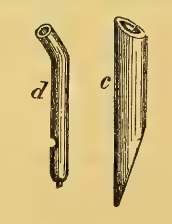
Anwendung des Chlorwassers.

Das Chlorwasser wird innerlich zu 0,5 — 1,5 — 3,0 Gm. mit circa der 10fachen Menge Wasser verdünnt bei fieberhaften und entzündlichen Krankheiten mit dem Charakter der Blutzersetzung, bei Scharlach, Blattern, Erysipel, Typhus, Ruhr, mercurieller Stomatitis, Vergiftung mit Wurst-, Käsegift gegeben, äusserlich gegen Biss- und Stichwunden giftiger oder wüthender Thiere, zu Gurgelwässern, zu Umschlägen bei Leberkrankheiten gebraucht. In der Technik und in der Oekonomie benutzt man es als Bleichmittel, in der Chemie als Oxydationsmittel.

Darstellung von Chlorwasser ex tempore.

Es kommt zuweilen vor, dass grössere Quantitäten Chlorwasser zu Heilzwecken für Vieh oder zu Desinfectionszwecken gefordert werden. Zur Darstellung eines weit kräftigeren Chlorwassers, welches auch zu chemischen Operationen verwendbar ist, kann man für die vorbezeichneten Fälle in folgender Weise verfahren. Die Methode der Darstellung ist von der Art, dass sie selbst in jedem beliebigen Wohnraume vorgenommen werden kann. Bei richtiger Handhabung wird daraus dem Arbeiter keine Spur Chlor lästig.

Eine starke Flasche *a* wird bis fast zur Hälfte ihres Raumes mit Wasser von circa 12° C. gefüllt und ihr dicht ein Kork mit 2 starkwandigen Glasröhren aufgesetzt, von welchen das Rohr *d* die Stelle eines Ventils vertritt, denn es ist unten geschlossen und nicht weit von dem geschlossenen Ende mittelst einer runden Feile unter Beihilfe von Petroleum durchbohrt. Durch Auf- und Abwärtsschieben dieses Ventilrohres kann man beliebig den inneren Raum der Flasche *a* mit der äuseren Luft in Communication setzen oder davon abschliessen. Das andere Glasrohr *c* ist von starkem Glase, an dem einen Ende, welches bis auf den Boden der Flasche hinabreicht, zu einer öffnen Spitze *c* ausgezogen, so dass das durch diese circa ½ Millimeter weite Oeffnung austretende Gas nur kleinere Blasen



*) Da sich die Prüfung des Chlorwassers oft im Jahre wiederholt, so hält man sich in dem Kasten, wo man die Flaschen mit dem Chlorwasservorrath aufbewahrt, eine solche Cylinderflasche zur Hand, an der Aussenseite mit einem Diamantstrich, bis zu welchem 33,4 CC. Wasser die Flasche anfüllen, versehen.

bildet. Der aus dem Kork nach Aussen austretende Theil dieses Glasrohrs *c* ist gebogen und an seinem Ende mit einem Kork armirt, welcher als Schluss eines kleinen Kolbens *b* mit angelegtem Rande (Wulstrande) dient. In den Kolben giebt man zuerst Chlorwasserstoffsäure, dann schüttet man das nöthige chlorsaure Kali dazu und legt ihn fest an das Rohr *c* an. Die Chlorgasentwickelung beginnt sofort, im übrigen sehr ruhig. Anfangs schiebt man das Ventil *d* abwärts und setzt das Innere der Flasche mit der äusseren Luft in Communikation, man schliesst es aber, sobald sich ein Austreten von Chlor bemerkbar macht. Die Gasentwickelung wird später spärlicher. Ein Erwärmen des Kölbchens *b* darf nicht stattfinden, die Flasche selbst hat man auch nicht nöthig zu schütteln, sondern man lässt sie ruhig an einem schattigen Orte stehen. Um ein Wasser von dem Chlorgehalt des officinellen Chlorwassers darzustellen, giebt man in das Kölbchen auf je 1000 Th. vorgelegten Wassers 2,5 Th. chlorsaures Kali, 25 Th. 25 proc. Chlorwasserstoffsäure oder auf 10000 Theile Wasser, 25 Th. chlorsaures Kali, 250 Th. 25 proc. Chlorwasserstoffsäure.

Dieses Verhältniss entspricht allerdings nicht der Theorie des in den Lehrbüchern der Chemie angegebenen Schemas: KO, ClO^5 und $6 HCl$ geben KCl und $6 HO$ und $6 Cl$. Die Chlorentwickelung geht hier nicht so glatt und bündig vor sich. Uebergiesst man 1 Aeq. chlorsaures Kali mit 6 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, so befinden sich in dem entwickelten Gase circa $^3/_5$ Chlorgas, aber $^2/_5$ des Chlors in Oxydationsstufen, in welchen unterchlorige Säure vorwaltet. Würde man die Chlormischung erwärmen, so würde auch eine grössere Menge unterchloriger Säure und weniger Chlor entwickelt werden. In dem oben angegebenen Verhältnisse ist die Chlorwasserstoffsäure bedeutend vermehrt, um die Entstehung der unterchlorigen Säure möglichst herabzudrücken, denn ClO und HCl geben HO und $2 Cl$. Es gelingt dies jedoch nicht ganz. Daher kommt es, dass das in angegebener Weise bereitete Chlorwasser etwas gelber als das reine Chlorwasser ist. In dem Kölbchen bleibt ein flüssiger gelber mit unterchloriger Säure stark gesättigter Rückstand. Durch Erhitzen kann daraus die unterchlorige Säure ausgetrieben werden. Chlor und Unterchlorigsäure sind übrigens von gleicher oxydirenden Wirkung.

Ein zum Zweck der Desinficirung der Wäsche von Cholerakranken zu bereitendes Wasser könnte einen geringeren Chlorgehalt haben, man könnte also auf 2,5 Th. Kalichlorat 1500 Th. Wasser vorlegen. Zur Desinficirung der Aborte hängt oder stellt man von einander entfernt 2 Kölbchen mit der Chlorentwickelungsmischung Abends in die Gruben hinein. Auf Gruben für 25 Menschen reichen pro Tag im Sommer, von einem Abend zum andern, 5 Gm. Salz und 50 Gm. bis auf einen Gehalt von 25 Proc. verdünnter roher Salzsäure vollständig aus. Der Materialwerth beträgt 4 — 5 Pfennige. Das Chlorgas entwickelt sich allmälig und verbreitet sich über die Oberfläche der Fäcalschicht. Vor neuer Beschickung der kleinen Desinfectoren giesst man den Inhalt derselben in die Grube und spült mit Wasser nach.

Aqua Cinnamomi.

Einfaches Zimmtwasser. Aqua Cinnamōmi. *Eau de Cannelle. Cinnamon water.*

Nimm: Zimmtkassie einen (1) Theil, gemeines Wasser soviel als nöthig. Davon destillire man zehn (10) Theile ab.

Das Zimmtwasser enthält das flüchtige Oel der Zimmtkassie. Das zuerst überdestillirende ist milchig weiss und besonders mit Zimmtöl geschwängert. Vor der Destillation die Zimmtkassie zu maceriren ist nicht nöthig, weil sie durch das kochende Wasser hinreichend erschöpft wird. Man giebt ihr hierzu die Form der feinen Species oder eines sehr groben Pulvers. Frisch bereitet ist das Zimmtwasser milchig trübe, wird aber mit der Zeit ziemlich klar. Dem Luftzutritt ausgesetzt bildet sich aus seinem Oelgehalte theils Zimmtsäure, theils scheidet sich ein Harz in kleinen Partikeln ab. In diesem Falle muss es colirt werden. Im Uebrigen ist das Zimmtwasser eines der haltbarsten Wässer. Es ist von süsslich angenehmem, hintennach brennendem, gewürzhaftem Geschmack und dem Geruch des Zimmts. Das durch Mischen mit Zimmtkassienöl bereitete Zimmtwasser hat einen etwas weniger süsslichen und mehr brennenden scharfen Geschmack, durch Mischen aus Oel und Wasser lässt sich also kein Zimmtwasser darstellen.

Aqua Cinnamomi spirituosa.

Weingeistiges oder weiniges Zimmtwasser. Aqua Cinnamōmi spirituōsa. Aqua Cinnamomi vinōsa. *Eau de Cannelle spiritueuse ou vineuse.*

Nimm: Zimmtkassie einen (1) Theil, verdünnten Weingeist einen (1) Theil, gemeines Wasser zehn (10) Theile. Davon werden fünf Theile abdestillirt. Es sei trübe, später klar.

Auch dieses weingeistige Destillat ist anfangs trübe und wird später nach einigen Wochen der Aufbewahrung ziemlich klar. Es ist im Uebrigen ein sehr haltbares Wasser. Von dem durch Mischung aus Zimmtkassienöl, Weingeist und Wasser dargestellten weingeistigen Zimmtwasser gilt dasselbe, was unter „einachem Zimmtwasser“ bemerkt ist.

Aqua communis.

Gemeines Wasser. Wasser. Aqua commūnis. *Eau. Water.*

Es werde ein Wasser, sowie es am reinsten zur Hand ist, entweder Quellwasser oder Flusswasser oder Regenwasser angewendet.

Wenn es frei von schlechtem Geschmack, farblos und klar nicht zu erlangen ist, werde es durch abwechselnde Schichten von Sand und Kohle filtrirt.

Das gewöhnliche Wasser unterscheidet man je nach seinem Herkommen als tellurisches und atmosphärisches. Zu dem ersteren gehört das Quellwasser, Flusswasser, Meerwasser, zu dem anderen das Regenwasser, Schneewasser etc. Das Wasser kommt sowohl im Erdboden wie in der Luft mit mancherlei Stoffen in Berührung, die es löst oder ungelöst mit sich führt. Es ist also leicht erklärlich, dass kein Wasser, wie die Natur es liefert, ein völlig reines ist. Von den Substanzen, welche man in dem tellurischen Wasser antrifft, will ich folgende nennen. Gasige Stoffe: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas. Salzartige, flüchtige und fixe Stoffe: Ammoncarbonat, Ammonnitrat, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Carbonat, Sulfat und Nitrat der Kalkerde, Thon- und Kalkerdesilicate, Kieselerde, Nitrite, organische Stoffe. Von allen diesen machen besonders Schwefelwasserstoff, die Ammonsalze und dann die organischen Substanzen das Wasser für den pharmaceutischen Gebrauch untüchtig. Das Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält, nennt man im gewöhnlichen Leben hartes Wasser, im Gegensatz zum weichen Regen- oder Flusswasser, das keine Kalksalze enthält und daher nicht wie das harte Wasser Seifenlösungen unter Abscheidung von fettsaurer Kalkerde zersetzt.

Für den pharmaceutischen Gebrauch, besonders als Vehikel medicinischer Substanzen, soll nach altem Gebrauch nur filtrirtes Wasser in Anwendung kommen. Ein Fortschritt wäre es gewesen, wenn für die letztere Art der Verwendung die Pharmakopöe das natürliche Wasser ausgeschlossen und dafür in allen Fällen destillirtes Wasser allein als brauchbar erklärt hätte. Eine Rücksicht auf die Aerzte, welche nur *Aqua communis* als Vehikel von Arzneistoffen vorschreiben, um einen billigen Arzneipreis zu erzielen, verträgt sich mit der würdigen Aufgabe der Pharmacie nicht, sie begünstigt nur die Gleichgültigkeit und Liederlichkeit in der Bereitung der Arzneien. Den besten Beweis dafür liefert die sogenannte Militairpharmacie.

Das atmosphärische Wasser, wie das Regenwasser *(aqua pluvialis)*, sieht man gemeiniglich als das reinste natürliche Wasser an. Es enthält ausser Erdstaub und Spuren fixer Kalksalze gewöhnlich Ammon, theils als Carbonat, theils als Nitrat, theils als Nitrit, ausserdem auch mehr oder weniger flüchtige organische Stoffe.

Das Quellwasser *(aqua fontāna)*, wozu auch das Brunnenwasser *(aqua e putĕo)* gehört, enthält gewöhnlich neben freier Kohlensäure viele Kalksalze, weniger das Flusswasser *(aqua fluviatilis)*, welches gleichsam als eine Mischung von Regen- und Quellwasser zu betrachten ist.

Ob nun das eine Wasser vor dem anderen für pharmaceutische Zwecke brauchbar ist, lässt sich gar nicht mit Bestimmtheit sagen, weil die Güte des Wassers zu sehr von der Oertlichkeit, wo es gesammelt wird, abhängt. So ist das Regenwasser in volkreichen Gegenden, in der Nähe von Fabrikstädten, Sümpfen, Morästen nichts weniger denn brauchbar. Auch das Wasser der Flüsse und Bäche, welche durch volkreiche Städte und Gegenden fliessen und die Auswürfe derselben in Masse aufnehmen, ist nicht nur unrein, sondern auch in der That ekelhaft. Das Brunnenwasser ist zu verschieden je nach den Bestandtheilen und der Beschaffenheit der Erdschichten, durch welche es filtrirt, um sich in den Brunnenbehältern zu sammeln, so dass es ziemlich rein aber auch wieder sehr unrein angetroffen wird. In den Fällen, in welchen das natürliche Wasser als Vehikel von Arzneistoffen dienen soll, nimmt man gewöhnlich dasjenige, was auch als Trinkwasser benutzt wird. Für den Gebrauch im Laboratorium zur Extraktion von Vegetabilien, zum Auflösen von Salzen, zum Auswaschen von Niederschlägen wird man immer dasjenige natürliche Wasser nehmen, was sich als reinstes darbietet. Für diese Zwecke eignet sich, will man kein destillirtes Wasser anwenden, filtrirtes Schneewasser oder filtrirtes

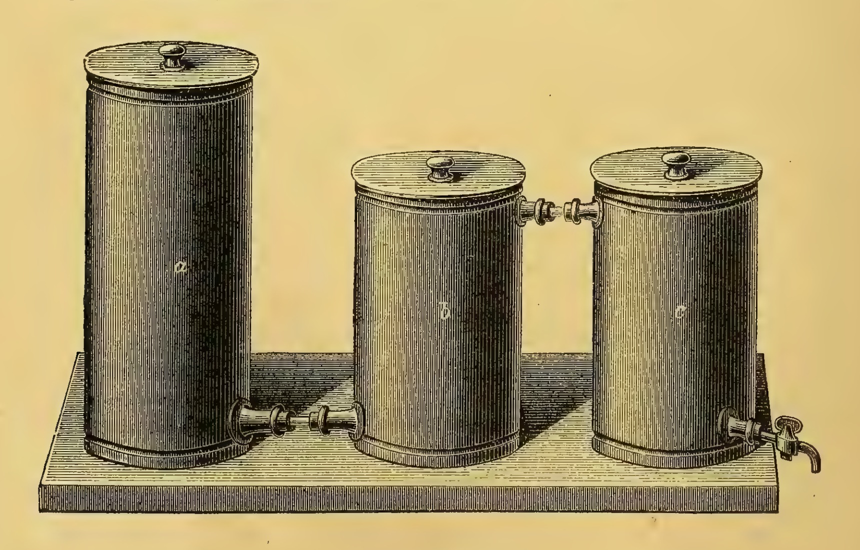
Regenwasser, welches letztere man auffängt, nachdem die Dächer bereits durch den Regen abgespült sind. Zur Darstellung destillirter Wässer giebt man den Brunnenwässern den Vorzug, weil sie im Allgemeinen weniger Ammonsalze und flüchtige organische Stoffe enthalten als das Regenwasser.

Das Quell- oder Brunnenwasser ist wohl immer am bequemsten zur Hand. Will man es von der grössten Menge seines Gehaltes an Kalkcarbonat befreien, so kocht man es auf. Dadurch verliert es seine freie Kohlensäure und mit derselben das Mittel, welches die Lösung der unlöslichen Kalksalze in Wasser fördert. Durch Absetzenlassen und Filtriren beseitigt man den Kalkerdeabsatz. Auch kann man dem Quellwasser soviel klares Kalkwasser zusetzen, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Kalkwasser nicht mehr getrübt wird. In diesem Falle scheidet sich beim Absetzenlassen alle kohlensaure Kalkerde ab und kann durch Filtration beseitigt werden. Enthält das Wasser Ammonsalze, so ist dieses empfehlenswerthe Verfahren nicht anwendbar. Um ammoniakhaltiges Wasser zur Destillation brauchbar zu machen, macht man ihm einen Zusatz von Alaun (circa $^1/_{1000}$). Enthält das Brunnenwasser Schwefelwasserstoff (bei schwefelsaurem Kalkerdegehalt des Wassers, von faulender Holzumkleidung und solchen Brunnenröhren herrührend), so muss es aufgekocht und filtrirt werden.

Enthält das Wasser Riechstoffe und Substanzen organischer Natur, so ist eine Filtration durch Kohle und Sand das beste Verfahren der Reinigung.

Andere Reinigungsverfahren, die in der Technik im Gebrauch, aber für das pharmaceutische Laboratorium nicht anwendbar sind, übergehe ich.

Je nach Beschaffenheit des Wassers, was filtrirt werden soll, wählt man einen der folgenden Filtrationsapparate. Für Wasser, das keine Riechtheile und keine färbenden Substanzen enthält, genügt eine einfache Filtration durch Fliesspapier. Um aber für den stärkeren Verbrauch im Dispensirgeschäft stets frisches und filtrirtes Wasser zur Hand zu haben, ist es nöthig, an einem kühlen Orte einen Filtrirapparat in Thätigkeit zu erhalten. Zu den in dieser Beziehung brauchbarsten Vorrichtungen gehören thönerne Gefässe, welche schwach gebrannt und nicht mit Glasur überzogen sind. Diesen Gefässen, welche man sich bei den Töpfern bestellt, lässt man die Zuckerhutform geben. Man stellt sie wie



Wasserfiltrirapparat.

Trichter auf ein anderes Gefäss mit weiter Oeffnung und füllt sie täglich mit frischem Wasser. Sie geben mehrere Wochen ein klares Filtrat, und wenn sie nicht mehr zur Genüge functioniren, lässt man sie trocknen und wiederum im Töpferofen ausbrennen oder man wirft sie weg, da ihr Beschaffungswerth nur ein sehr geringer ist.

Enthält das Wasser Riechstoffe und färbende organische Substanzen, so muss es, wie die Pharmakopöe es auch verlangt, durch Schichten von grobem Holzkohlenpulver und Sand filtrirt werden. Der hierzu verwendbare Sand ist nothwendig vorher reichlich mit Wasser auszuwaschen. Ein für diese Art Filtration geeigneter und auch viel gebrauchter Apparat*) ist in vorstehender Abbildung wiedergegeben. Er besteht aus drei Töpfen (*a*, *b*, *c*) aus Steingut oder feuerfestem Thon, von welchen der erste *a* um ⅓ — ½ mal grösser ist als die Töpfe *b* und *c*. Der Topf *a* hat über seinem Boden einen Tubus. Die nach innen gehende Oeffnung des Tubus wird mit einem Bausch Asbest lose bedeckt, darüber eine Schicht reinen ausgewaschenen Sandes geschüttet, die Sandschicht dann mit einer Schicht groben Kohlenpulvers bedeckt, die bis fast zur Mitte des Topfes reicht. Auf die Kohlenschicht wird ein reines ausgewaschenes leinenes Tuch (oder eine Filzscheibe) gelegt und darüber noch eine mehr denn handhohe Schicht Sand gegeben. Mittelst des Tubus und eines Glasrohres steht der Topf *a* mit dem Topfe *b* in Communikation. Dieser Topf *b* ist in ganz derselben Art und Weise mit Sand und Kohle, im Ganzen jedoch nur bis zur Hälfte seiner Höhe beschickt und die oberste Sandschicht noch mit einer Schicht Fliesspapier und einer eng anliegenden Filzscheibe bedeckt, welche mit einigen reinen Granitsteinen beschwert ist. Der Topf *b* communicirt mit einem leeren Topfe *c*, in welchem sich das filtrirte Wasser ansammelt. Wird der Topf *a* mit dem zu filtrirenden Wasser gefüllt, bis das Filtrat in den Topf *c* niederzurinnen beginnt, so füllt sich letzterer allmälig ungefähr zu ⅓—½. Um ihn voll zu haben, müsste man also den Topf *a* noch 1 oder 2 mal nachfüllen. Der Topf c hat über seinem Boden einen zinnernen Hahn zum Abzapfen des filtrirten Wassers. Es kommt nun ganz auf die Beschaffenheit des Wassers an, wie lange ein solcher Apparat bis zu einer neuen Beschickung mit Kohle und Sand brauchbar ist. Ein Zeitraum von mehr als 4 Wochen dürfte wohl kaum zu überschreiten sein.

---

*) Diesen Filtrirapparat erhält man in der *March*'schen Thonwaarenfabrik zu Charlottenburg, in der Niederlage pharm. Geräthschaften von *Warmbrunn, Quilitz & Cp.* in Berlin etc.

Aqua destillata.

Destillirtes Wasser. Aqua destillāta. *Eau destillée. Distilled water.*

Es darf keine fremdartigen Substanzen, ausgenommen äusserst kleine Spuren Kohlensäure oder Ammon, enthalten.

Ueber die Art und Weise der Darstellung von destillirtem Wasser, worunter man ein höchst reines Wasser zu verstehen pflegt, giebt die Pharmakopöe keine Andeutung. Demnach ist es dem Apotheker überlassen, das destillirte Wasser besonders darzustellen, oder es als Nebenprodukt bei Heizung seines Dampfapparates zu sammeln. Dass die Verfasser der Pharmakopöe letzteren Umstand vorzugsweise als einen unvermeidlichen Usus annahmen, lässt sich aus der Zulassung von Spuren Ammon und Kohlensäure im destillirten Wasser schliessen. Nichts desto weniger fordert die Pharmakopöe von vielen Präparaten, welche unter Beihilfe von destillirtem Wasser fertig gestellt werden, ein Freisein von Ammon, z. B. bei *Bismuthum subnitricum.* Dieser Widerspruch verdient ernsten Tadel, da die Darstellung eines ammonfreien destillirten Wassers eben keine Schwierigkeiten macht.

Nach Vorschrift älterer Pharmakopöen werden die zuerst übergehenden Antheile oder der 20. Theil des Destillats aus dem gemeinen Wasser verworfen, und dann die darauf folgenden übrigen Theile des Destillats als reines destillirtes Wasser gesammelt. Bei dieser Vorschrift hatte man nur die Beseitigung der im gemeinen Wasser in Absorption befindlichen Kohlensäure im Auge, man dachte aber nicht daran, dass das gemeine Wasser auch sehr häufig Ammoncarbonat enthält, oder man lebte in der Meinung, dass dieses so flüchtige Ammonsalz in seiner ganzen Menge in dem ersten Theile des Destillats enthalten sei. Das Ammoncarbonat verdampft aber in Wirklichkeit mit dem Wasser nur allmälig, und nachdem selbst ⅓ des Wassers überdestillirt ist, kann das darauf folgende Wasser immer noch Ammoncarbonat enthalten. Für diesen Fall reichte also die alte Vorschrift nicht aus.

Darstellung eines ammon- und kohlensäurefreien dest. Wassers.

Behufs Darstellung eines ammonfreien destillirten Wassers setzt man auf je 1 Liter Wasser, welches man in die Destillirblase giebt, 1 Gm. oder soviel Alaun zu, bis nach der Lösung des Salzes sich eine schwach saure Reaction ergiebt. Die Schwefelsäure des Thonerdesulfats im Alaun bindet das Ammon und bildet Ammonsulfat, welches in den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Dieser Alaunzusatz ist materiell so unbedeutend, dass man ihn selbst in dem Falle macht, wenn das gemeine Wasser auch kein Ammon enthalten sollte. Das zuerst destillirende Wasser enthält die im Wasser vorhandene freie Kohlensäure, und es muss so lange verworfen werden, als es durch Bleiessig getrübt wird. Das dann folgende Destillat bewahrt man als reines destillirtes Wasser. Wenn nun auch die Pharmakopöe von kleinen Spuren Kohlensäure und Ammon absieht, so wird der tüchtige Laborant es dennoch zu seiner Aufgabe machen, ein von Kohlensäure und Ammon freies destillirtes Wasser darzustellen. Man füllt im Allgemeinen die Destillirblase zu ¾ oder ⅔ ihres Rauminhaltes mit gemeinem Wasser an und sammelt von 3 Theilen gemeinen Wassers 2 Theile destillirtes.

Darstellung eines völlig reinen dest. Wassers.

Will man ein äusserst reines destillirtes Wasser, z. B. für manche chemische Zwecke, darstellen, so ist eine vorherige Zerstörung der organischen Bestandtheile im gemeinen Wasser erforderlich. Zu dem Ende giebt man letzteres in einen Steintopf (also nicht Metallgefäss) und versetzt es mit soviel Kalihypermanganatlösung, dass es in einen daumweiten Reagircylinder gefüllt einen schwachen röthlichen Farbenton zeigt. Man lässt das Gefäss nun 24 Stunden wohl bedeckt stehen, mischt dann Alaunlösung bis zur schwach sauren Reaction hinzu und giebt das Ganze in die kupferne Destillirblase, deren Hals man mit einer Scheibe locker gewebter, sehr reingewaschener Leinwand verschliesst und dann mit dem Helm versieht. Die Leinwand vertritt hier die Stelle eines

Diaphragmas, um das Hinüberspritzen kleiner Wassertröpfchen mit den Wasserdämpfen aus der sprudelnd aufwallenden Flüssigkeit zu verhindern.

Dass das destillirte Wasser, welches man bei Heizung des Dampfapparates sammelt, nie rein ist, ergiebt sich daraus, dass es nach circa 8tägigem Stehen zu einer Colonie schleimiger Algen und Pilze wird. Wenn es sich auch für viele Zwecke im pharmaceutischen Laboratorium sehr gut verwenden lässt, so sollte es doch nie zu Arzneimischungen benutzt werden. Es ist zu bedauern, dass die Pharmakopöe mit der Zulassung kleiner Spuren Kohlensäure und Ammon dieser letzteren Verwendung dieses unreinen, wenn auch destillirten Wassers Vorschub leistet.

Destill. Wasser aus dem Dampfapparat.

Wesentlich ist es, zum Auffangen des destillirten Wassers am Kühlrohr eine Flasche zu benutzen und nicht, wie es nur zu häufig geschieht, eine offenes topfförmiges Gefäss. In der Luft schweben stets Staubtheile, welche in ein topfförmiges Gefäss sich niederzusenken nicht ermangeln und dem Destillat in Menge Stoffe und Keime zuführen, die die nächste Veranlassnng zur Bildung von Algen und Pilzen sind.

Gefäss zum Auffangen des destill. Wassers.

Das destillirte Wasser ist eine völlig klare, geruch-, geschmack- und farblose neutrale Flüssigkeit, welche ohne einen Rückstand zu hinterlassen sich verflüchtigen lässt.

Eigenschaften.

Verunreinigungen und deren Auffindung. Hinterlässt das Wasser in einem klaren Uhrgläschen verdampft einen das Glas trübe machenden Rückstand, so enthält es auch fixe Bestandtheile. Eine Trübung beim Vermischen mit Bleiessig zeigt Kohlensäure und eine Trübung beim Vermischen mit einer Lösung des Quecksilberchlorids zeigt Ammon an. In beiden Fällen lässt die Pharmakopöe eine geringe Reaction zu. Metallische Verunreinigungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium entdeckt. Enthält das Wasser organische Unreinigkeiten, so nimmt es mit salpetersaurer Silberoxydlösung versetzt im Tageslichte eine röthliche, nach und nach ins Violette übergehende Farbe an. Oder man versetzt das Wasser mit einigen Tropfen Kalihypermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure. Erfolgt in Verlauf einer Minute Entfärbung, so ist eine überreichliche Menge organischer Substanz im Wasser vorhanden und der Verbrauch des Wassers zu Arzneimischungen zu beanstanden.

Prüfung des destill. Wassers.

Aqua Florum Aurantii.

Orangenblüthenwasser. Pomeranzenblüthenwasser. Aqua Florum Aurantii. Aqua Florum Naphae. Aqua Naphae.
Eau de fleur d'orange.

Nimm gleiche Theile käufliches Pomeranzenblüthenwasser und destillirtes Wasser und mische sie.
Es soll frei von metallischen Verunreinigungen sein.

Im südlichen Europa, besonders im südlichen Frankreich und in Italien, wird ein concentrirtes Pomeranzenblüthenwasser durch Destillation bereitet und als 3 bis 6faches in den Handel gebracht. Im unverdorbenen Zustande hat das Wasser des Handels den äusserst angenehmen Geruch der Pomeranzenblüthen. Aber auch ein sogenanntes künstliches Produkt findet man dem destillirten Orangenwasser untergeschoben. Es soll dadurch erzeugt werden, dass man Pomeranzenblüthenöl mit weisser Magnesia vermischt, unter Wasser schüttet, damit umschüttelt, dann die Mischung absetzen lässt und filtrirt oder decantirt. Das über Pomeranzenblätter abgezogene Wasser dient ferner zur Verfälschung des echten Wassers. Das Orangenblüthenwasser des Handels ist oft durch das längere Lagern in den Speichern der Droguisten schleimig, oder es enthält schleimige durch Schütteln kaum zu zertheilende Flocken, oder es reagirt sauer. Durch Schütteln mit etwas gebrannter Magnesia, Filtration und eine Rektification kann man es dann wieder verbessern. Ein schwacher fauliger Geruch verschwindet, wenn man es einige Tage in einem offenen Gefässe der Luft aussetzt. Da das Orangenblüthenwasser zum Theil in kupfernen oder weissblechenen Flaschen in den Handel gebracht wird und die Kühlröhren der Destillationsapparate, in denen es bereitet wird, mitunter aus Blei bestehen, so hat man darin Kupfer, Eisen und Blei als Verunreinigungen gefunden.

Die Darstellung des Orangenwassers in den pharmaceutischen Laboratorien kann natürlich nur von demjenigen ausgeführt werden, welcher Orangerien in der Nähe hat oder welchem eingesalzene Blüthen (s. unter *Flor. Aurant.)* zu Gebote stehen. Die meisten Apotheker beziehen das Wasser durch den Handel. Das gute käufliche Wasser hat auch, was das Parfüm betrifft, stets einen Vorzug vor dem im nördlichen Deutschland dargestellten, denn die südlichere Sonne braut einmal feinere Gerüche in den Gewächsblüthen. Zur Darstellung des Orangenblüthenwassers muss man nothwendig ein abgekochtes oder destillirtes (ammonfreies) Wasser verwenden. Mit Brunnenwasser erhält man ein Destillat, das leicht schleimig wird und verdirbt. Aus dieser Notiz ergiebt sich die Richtigkeit der Ansicht, dass die Pomeranzenblüthen in kochendes Wasser gegeben ein haltbareres Wasser liefern. Vortheilhaft ist es immer, ein concentrirtes Wasser darzustellen, weil es viel haltbarer ist als das verdünnte. Die Gewinnung des concentrirten Wassers bietet keine Schwierigkeit, weil das riechende Aethereum der Blüthen sehr flüchtig ist und fast schon von den zuerst übergehenden ¼ des Destillats aufgenommen wird. Das 4fache Wasser, welches aus Frankreich in den Handel kommt, ist das Destillat aus gleichviel frischen Blüthen. Der übliche Zusatz von kohlensaurem Kali zu den mit Salz eingemachten Blüthen geschieht, um die etwa darin gebildeten Säuren und Schleime zu binden und für das Destillat indifferent zu machen. Ein Zusatz von halb soviel Kalkwasser, als eingemachte Blüthen genommen werden, ist noch weit zweckmässiger, vorausgesetzt, dass das Aufgusswasser keine Ammonsalze enthält. Bei Verwendung von Kalkwasser bleibt das Destillat von Kohlensäure frei.

Durch Auflösen und Schütteln des Pomeranzenblüthenöls, *Ol. Neroli*, in erwärmtem destill. Wasser und Filtration erhält man ein Wasser, welches dem destillirten an Feinheit und Lieblichkeit des Geruches nicht gleich kommt. Dieser Umstand rechtfertigt die Vermuthung, dass in den Orangenblüthen zwei verschiedene flüchtige Oele vorhanden sind, von welchen das eine besonders wohlriechende sehr auflöslich in Wasser ist und desshalb in dem Pomeranzenblüthenöl des Handels nicht oder nur zu einem geringen Maasse vertreten wird. Zu nicht medicinischem Gebrauche genügt eine Mischung von 1 Tropfen *Ol. Neroli* und 600 Gm. Wasser oder noch besser, ein Destillat von 1 Liter aus 2 Tropfen Oel und 1,5 Liter destillirtem Wasser.

Das echte 3 oder 4 fache Pomeranzenblüthenwasser des Handels ist klar und soll durch zugetröpfelte concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure eine rosenrothe Färbung annehmen. Diese Probe ist nach meiner Erfahrung sehr unsicher. Eine ebenso unsichere Probe, um das destillirte Wasser von einem durch Mischung mit Oel parfümirten zu unterscheiden, ist das Mischen mit Aetzammonflüssigkeit. Das destillirte Wasser soll dadurch eine gelbgrünliche Färbung, das gemischte eine nur unbedeutende gelbliche Färbung, die zuweilen auch nicht eintritt, annehmen. Der Unterschied zwischen destillirtem Wasser und gemischtem kann nur durch den Geruch gefunden werden. Durch Schwefelwasserstoffwasser, Blutlaugensalz und Tanninlösung darf das Wasser nicht gefärbt oder getrübt werden, widrigenfalls es Kupfer, Blei, Eisen u. dgl. m. enthält. Der Werth des Orangenblüthenwassers liegt allein im Wohlgeruch.

Prüfung.

Aqua Foeniculi.

Fenchelwasser. Aqua Foenicŭli. *Eau de fenouil. Fennel water.*

Nimm: Zerstossene Fenchelfrüchte einen (1) Theil, gemeines Wasser so viel als hinreichend.

Es sollen davon dreissig (30) Theile abdestillirt werden.

Es soll wenig trübe sein.

Das Fenchelwasser ist ein haltbares Wasser. Früher pflegten die Pharmakopöen über 1 Theil der Fenchelfrüchte 20 Theile Wasser abziehen zu lassen, weil aber beim Stehen des Destillats sich eine übermässige Menge flüchtiges Oel stets abschied, so ist es lobenswerth, dass das Destillat bis auf 30 Theile vermehrt ist.

Beim längeren Stehen des filtrirten Fenchelwassers an einem kühlen Orte scheidet sich stets etwas des darin gelösten Fenchelöls in krystallinischen Schuppen aus, die sich theils am Grunde, theils an der Oberfläche des Wassers ansammeln. Dieses Oel sollte nicht durch Coliren abgesondert werden, sondern es wäre richtiger, das Wasser durch Hinstellen an einen warmen Ort auf 40—50° C. zu erwärmen und das ausgeschiedene Oel durch Schütteln wieder darunter zumischen. An einem kalten Orte scheidet fast das ganze Oel aus, und nach dem Filtriren erhält man ein kaum schmeckendes und riechendes Wasser.

Aqua foetida antihysterica.

Zusammengesetztes Stinkasantwasser Aqua Asae foetidae composita. Aqua foetida Pragensis. Aqua antihysterica Pragensis.

Nimm: Mutterharz acht (8) Theile, Stinkasant zwölf (12) Theile, Myrrhe sechs (6) Theile, Baldrianwurzel, Zittwerwurzel, von jedem sechszehn (16) Theile, Angelikawurzel vier (4) Theile, Pfefferminze zwölf (12) Theile, Quendel, Römische Kamillen, von jedem acht (8) Theile, Canadisches Bibergeil einen (1) Theil. Zerstossen und zerschnitten werden sie in eine Retorte gegeben und hundert und fünfzig (150) Theile verdünnter Weingeist daraufgegossen. Man lasse sie vierundzwanzig Stunden stehen, giesse dann dreihundert (300) Theile gemeines Wasser dazu und destillire dreihundert (300) Theile.

Es soll trübe sein.

Dieses Präparat fand Aufnahme als Ersatz der früher officinellen und heute noch häufig gebrauchten *Aqua Asae foetidae composita* und *Aqua foetida antihysterica*, welchen man sonst als Synonym *Aqua foetida Pragensis* beigegeben hatte. Der Verbrauch an diesem hysteriewidrigen Wasser ist ein sehr beschränkter, und desshalb wird es auch nur in Mengen von 600—1200 Gm. bereitet und vorräthig gehalten.

Zur Darstellung hält man einen besonderen Kolben oder eine Retorte, signirt mit dem Namen *Aqua foetida*, zur Hand. Ein Kolben ist hier das geeignetere Destillationsgefäss, welchem man einen Kork mit Glasrohr aufsetzt. Das Glasrohr verbindet man mit einem Liebig'schen Kühler. Die Destillation, welche leicht von Statten geht, geschieht aus dem Sandbade. Der Kolben wird nur bis zur Hälfte seines Rauminhaltes mit der Destillationsmasse angefüllt.

Das Destillat bildet eine weiss-trübe Flüssigkeit mit dem verwaltenden Geruche des Stinkasants. Nach längerer Aufbewahrung an einem kühlen Orte scheiden sich oft einige Tropfen eines ätherischen Oeles an der Oberfläche und weisse Flocken am Grunde der Flüssigkeit ab. In diesem Falle bringt man das Gefäss einige Stunden in eine mittlere Temperatur, schüttelt dann kräftig um und colirt nöthigen Falles durch Leinwand. Filtrirt darf nicht werden. Oefter genügt ein einfaches Schütteln, das Wasser in seinen vorschriftsmässigen Zustand zu versetzen. In gut mit Kork geschlossenen Gefässen hält es sich übrigens vortrefflich.

Man giebt es zweckmässig allein oder nur mit Zuckersaft verdünnt, nicht in wässrigen Mixturen, in welchen eine Ausscheidung von flüchtigem Oele erfolgen würde, zu 1—2 Theelöffeln alle zwei 2—3 Stunden bei Hysterie.

Aqua Kreosoti.

Kreosotwasser. Aqua Kreosōti. Kreosōtum solūtum.

Nimm: Kreosot einen (1) Theil und destillirtes Wasser hundert (100) Theile. Mische sie unter Umschütteln. Die Mischung ist trübe.

Frühere Pharmakopöen liessen dieses Kreosotwasser zur Dispensation nur ex tempore bereiten, einmal weil es selten in Gebrauch kommt und die Darstellung leicht und schnell geschehen kann, das andere Mal weil die vorräthig gehaltene Mischung allmälig einer Veränderung unterliegt, welche sich durch eine bräunliche Färbung kund giebt. *Ph. Germanica* sagt nichts von der Darstellung ex tempore, und man wird in Folge dieses in der Hast und Eile, womit die Redaction der Pharmakopöe zur Ausführung kam, geschehenen Uebersehens genöthigt sein, ein kleines Standgefäss für diese Mischung in der Reihe der Nichtseparanda aufzustellen.

Zur Mischung ex tempore kleiner Mengen kommen auf je 5 Gm. Wasser 1 Tropfen Kreosot.

Das Kreosotwasser ersetzt die *Aqua Binelli*, ein Geheimmittel, für dessen blutstillende Wirkung zu seiner Zeit viel Reclame gemacht wurde. Man giebt das Kreosotwasser thee- bis esslöffelweise alle 1—2 Stunden bei veralteten und pituitösen Lungencatharren, Zuckerharnruhr, Diarrhöen, chronischem Erbrechen. Aeusserlich dient es als Einspritzung oder zum Verbande von Fisteln und Wunden mit stinkender Eiterung.

Aqua Lauro-Cerasi.

Kirschlorbeerwasser. Aqua Lauro-Cerăsi. *Eau de laurier-cerise. Water of cherry-laurel. Laurel water.*

Nimm: Frische Kirschlorbeerblätter zwölf (12) Theile. Geschnitten und mit Hilfe eines hölzernen Pistills in einem steinernen Mörser zerstossen giesse ihnen auf: gemeines Wasser sechsunddreissig (36) Theile, Weingeist einen (1) Theil. Unter guter Abkühlung sollen zehn (10) Theile oder so viel abdestillirt werden, bis ein dem Bittermandelwasser an Wirksamkeit gleichkommendes Wasser gewonnen ist.

Es sei klar oder ziemlich klar, von dem durchdringenden Geruch der Cyanwasserstoffsäure.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Das destillirte Kirschlorbeerwasser wurde vor Mitte des vorigen Jahrhunderts von LANGRISH in den Arzneischatz eingeführt, jedoch erst im Jahre 1802 wurde von SCHRADER sein Blausäuregehalt nachgewiesen.

Früher wurde das Kirschlorbeerwasser gewöhnlich von geringerem Cyanwasserstoffgehalt, als im Bittermandelwasser vorgeschrieben war, dargestellt. Durchschnittlich zog man von 2 Theilen frischer, zu beliebiger Zeit gesammelter Kirschlorbeerblätter, übergossen mit der dreifachen Menge Wasser, 3 Theile Destillat ab. In neuerer Zeit war es die Pharmacopoea Germaniae, welche für das Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser einen gleichen Cyanwasserstoffgehalt forderte. In den letzten 4 Decennien hielt man häufig beide Wässer für identisch in der Wirkung, und es hatte sich der Usus eingeführt, Bittermandelwasser dem Kirschlorbeerwasser, wenn dieses nicht zur Hand war, zu substituiren. Haben beide Wässer einen gleichgrossen Cyanwasserstoffgehalt, so liegt allerdings eine gleiche therapeutische Wirkung nahe, es findet aber in Betreff des Geruches und auch einiger Maassen in Betreff des Geschmackes ein Unterschied statt, welcher demjenigen, der beide Wässer dargestellt und dispensirt hat, nicht unbekannt ist. Das Kirschlorbeerwasser enthält Benzaldehyd, neben demselben aber auch noch ein flüchtiges dem Benzaldehyd wahrscheinlich verwandtes Oel, welches den Geruch und Geschmack modificirt.

Die frischen Kirschlorbeerblätter, in welchen Cyanwasserstoff und Benzaldehyd nur in Spuren präexistiren, enthalten Amygdalin, welches man in einem amorphen Zustande vorhanden annimmt, da man es aus den Kirschlorbeerblättern noch nicht krystallisirt herzustellen vermochte. Sie enthalten auch einen dem Emulsin analogen Eiweissstoff, welcher aber noch nicht näher studirt ist. Die Erfahrung hat nun ergeben, dass die frischen Kirschlorbeerblätter unter ähnlichen Umständen wie die bitteren Mandeln mit Wasser übergossen durch Destillation eine Flüssigkeit liefern, welche Cyanwasserstoff in Verbindung mit einem dem Benzaldehyd gleichen oder sehr ähnlichen flüchtigen Oele enthält. Dieser Gehalt ist quantitativ sehr abhängig von Klima und Boden, wo der Kirschlorbeer wächst, und von der Einsammlungszeit der Blätter. Durch verschiedene Versuche hat sich herausgestellt, dass die in der zweiten Hälfte des Juli bis zur Mitte des Monats August, also vor der Fruchtreife gesammelten Blätter sich im kräftigsten Zustande befinden und dann ein Destillat liefern, welches besonders reich an Blausäure ist. Die getrockneten Blätter scheinen unverändert den ursprünglichen Amygdalingehalt zu bewahren, das Amygdalinferment verliert jedoch durch das Trocknen seine fermentative Kraft gänzlich, denn man erhält durch Destillation aus trocknen Kirschlorbeerblättern ein an Cyanwasserstoff und flüchtigem Oele sehr armes Destillat. Digerirt man dagegen die zerschnittenen getrockneten Kirschlorbeerblätter einige Stunden bei einer Temperatur von circa 40° C. mit dünner Süssmandelmilch, so erlangt man ein Destillat, welches demjenigen aus frischen Blättern ziemlich nahe steht.

Darstellung des Kirschlorbeerwassers.

Bei der Darstellung des Kirschlorbeerwassers sind alle die Cautelen zu beachten, auf welche auch bei der Darstellung des Bittelmandelwassers (S. 263) aufmerksam gemacht ist. Die Ende Juli oder im August gesammelten frischen Kirschlorbeerblätter werden zerschnitten und in einem blanken Messingmörser oder besser in einem Steinmörser (nicht in einem eisernen Mörser) mit Hilfe eines hölzernen Pistills zu einer breiigen Masse zerstossen, in die reine Destillirblase, welche die vorgeschriebene Menge Wasser und Weingeist enthält, geschüttet, umgerührt, und, nachdem der Helm aufgesetzt, dieser mit dem Kühlrohr verbunden und ein Recipient angelegt ist, allmälig erwärmt, so dass circa

eine Stunde hindurch die Destillationsmasse bis auf 40—50° C. erwärmt erhalten bleibt. Dann wird die Destillation in Gang gebracht.

Die Pharmakopöe hat das Verhältniss der Mengen Substanz und Destillat, sowie den Cyanwasserstoffgehalt im Destillat beibehalten, wie bei der Bereitung des Bittermandelwassers, nur der Weingeistzusatz ist halb so gross genommen. Da die Kirschlorbeerblätter gemeiniglich ein an Cyanwasserstoff reicheres Destillat ausgeben, so ist auch die Ausbeute stets eine etwas grössere als aus den bitteren Mandeln. 12 Theile Blätter im August gesammelt geben mindestens 12½ Theile Destillat mit 0,1 Proc. Cyanwasserstoffgehalt.

Empfehlenswerth ist auch bei dieser Destillation ein kleiner Zusatz von Phosphorsäure zu der Destillationsmasse, um die Kupferoxydschicht, welche die Innenwandung der kupfernen Destillirblase zu bedecken pflegt, und dann das in dem aufgegossenen Wasser immer vorhandene Kalkcarbonat gegenüber der sich bildenden Blausäure unschädlich zu machen.

Man kann auch die Destillation durch Dampf bewerkstelligen, es müssen dann aber die contundirten Blätter wenigstens mit der 3fachen Menge Wasser übergossen und gemischt werden, wie dies auch bei der Destillation über freiem Feuer vorgeschrieben ist.

Das Destillat ist, obgleich es weniger Weingeist als das Bittermandelwasser enthält, meist etwas weniger trübe als letzteres. Dieser Umstand giebt der Vermuthung Raum, dass das Kirschlorbeerwasser auch weniger flüchtiges Oel (Benzaldehyd) enthält als das Bittermandelwasser.

Das Destillat wird in derselben Weise wie das Destillat aus den bitteren Mandeln (S. 266) auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf den vorschriftsmässigen Gehalt von 0,1 Proc. gestellt.

Die Aufbewahrung des Kirschlorbeerwassers ist dieselbe, wie sie beim Bittermandelwasser empfohlen ist, im anderen Falle würde es sehr bald an seinen wirksamen Bestandtheilen Einbusse erfahren. Da nicht jeder Apotheker Gelegenheit hat, sich frische Kirschlorbeerblätter zu verschaffen, so beziehe man den nöthigen Vorrath Kirschlorbeerwasser aus guter Hand, d. h. von einem anderen Apotheker oder aus wohlrenommirten chemischen Fabriken, denn es kommen auch Kunstprodukte in dem Handel vor.

Prüfung des Kirschlorbeerwassers.

Die Prüfung des Kirschlorbeerwassers auf seinen Cyanwasserstoffgehalt weicht von der des Bittermandelwassers in keiner Weise ab, sie wird also ebenso ausgeführt, wie unter *Aqua Amygdalarum amararum* (S. 266 u. 267) beschrieben ist. Hier ist nun noch eine Substituirung durch Bittermandelwasser zu erforschen oder Kunstprodukte, wie Gemische aus Kirschlorbeeröl oder Nitrobenzol, Blausäure und Wasser, zu erkennen. Die in ersterer Beziehung angegebenen Reagentien, wie Guajakharztinktur, Aetzammon, Goldchlorid, sind nicht zuverlässig, da sie sich nur auf ein cyanwasserstoffärmeres Wasser, als das Bittermandelwasser ist, beziehen und die Reactionen damit durch das Alter des zu prüfenden Wassers auffallend modificirt werden. Am sichersten ist es, das zu prüfende Kirschlorbeerwasser neben einer gleichen Menge Bittermandelwasser, z. B. 15 CC., je mit 5 Tropfen Aetzkalilauge zu mischen, dann mit einigen Tropfen Salpetersäure neutral zu machen, mit Silbernitrat den Cyanwasserstoff auszufällen und zu filtriren. Das Filtrat schüttelt man nun mit einem Fünftel Volum Chloroform aus und überlässt das gesonderte Chloroform der freiwilligen Verdunstung, um gegen Ende derselben durch den Geruch den Unterschied zu erfahren. Behufs Erkennung eines Kunstproduktes aus Nitrobenzol nimmt man den vorstehend erhaltenen Verdunstungsrückstand mit einigen Tropfen Weingeist auf,

giebt ihn nebst etwas Wasser, Salzsäure (c. 3 CC.) und einem Zinkstückchen in ein Reagirglas, befördert die Gasentwickelung wenn nöthig durch gelindes Anwärmen, giesst nach circa 5—8 Minuten lang dauernder Reaction die Flüssigkeit in ein anderes Reagirglas ab, setzt nun dieser ein Körnchen Kalichlorat (chlorsaures Kali) hinzu und erwärmt bis zum Aufkochen. Bei Gegenwart einer geringen Menge Nitrobenzol (welches durch die reducirende Einwirkung des Zinks in Anilin verwandelt ist) färbt sich die Flüssigkeit roth, welche Färbung sich durch Zusatz von etwas Weingeist erhöhen und ersichtlicher machen lässt.

Ueber Anwendung und Dosis des Kirschlorbeerwassers wäre dasselbe zu wiederholen, was bereits unter Bittermandelwasser gesagt ist (vgl. S. 269).

Aqua Melissae.

Melissenwasser. Aqua Melissae citrātae. *Eau de Mélisse.*

Es werde aus den Melissenblättern oder aus dem concentrirten Melissenwasser wie das Kamillenwasser bereitet.

Es sei klar.

Aqua Melissae concentrata.

Concentrirtes Melissenwasser.

Es werde aus den Melissenblättern wie das concentrirte Kamillenwasser bereitet.

Das einfache Melissenwasser ist nur ein angenehmes Menstruum in Mixturen, eine therapeutische Wirkung fehlt ihm gänzlich. Da es sich nicht lange gut erhält, so wird man seiner Darstellung ex tempore aus dem concentrirten Wasser den Vorzug geben. Traurig ist es, dass diese Darstellung ex tempore von der Pharmakopöe nicht erwähnt ist, und desshalb folgerichtig ein Vorräthighalten des einfachen Melissenwassers gefordert zu sein scheint. Vielleicht hilft man sich dadurch, dass man alle 14 Tage höchsten 30 Gm. einfaches Wasser aufs Neue mischt.

Zu der Darstellung des concentrirten Wassers ist die Verwendung eines frisch getrockneten Krautes nothwendig. Ist das trockne Kraut ein Jahr alt, so ist das Destillat daraus fast ohne Geruch. Die Darstellung geschicht daher am besten gegen Ende Juli oder im August.

Aqua Menthae crispae.

Krauseminzwasser. *Eau de menthe crépue.*

Nimm: Krauseminze einen (1) Theil, gemeines Wasser so viel als hinreicht. Davon sollen zehn (10) Theile überdestilliren.

Es sei etwas trübe.

Aqua Menthae piperitae.

Pfefferminzwasser. Aqua Menthae piperītae. *Eau de Menthe poivrée.*

Es werde aus Pfefferminze wie Krauseminzwasser bereitet.

Es sei etwas trübe.

Aqua Menthae piperitae spirituosa.

Weingeistiges Pfefferminzwasser. Aqua Menthae piperītae vinōsa.

Es werde aus Pfefferminze wie weingeistiges Zimmtwasser bereitet.

Es sei trübe.

Die destillirten Wässer aus den Minzen conserviren sich sehr gut, das Krauseminzwasser jedoch weniger lange als das Pfefferminzwasser. Sie lassen sich auch aus den entsprechenden flüchtigen Oelen, wenn diese von guter Beschaffenheit sind, durch Mischung mit lauwarmem destillirtem Wasser und Filtration darstellen. Zwei Tropfen Oel auf 100 Gm. Wasser genügen. Das Krauseminzwasser wird zuweilen vom Publikum zum Waschen des Seidenzeuges gefordert, sonst findet es in der Medicin kaum noch Beachtung. Hat der Arzt nur *Aqua Menthae* vorgeschrieben, so ist es dann allgemein angenommener Usus, die angenehmer schmeckende *Aqua Menthae piperitae* zu dispensiren.

Das weingeistige Pfefferminzwasser hält sich in dicht geschlossenen Flaschen unendlich lange. Sein Verbrauch ist ein sehr geringer. Seiner Darstellung durch Mischung aus 5 Tropfen bestem Pfefferminzöl, 20 Gm. verdünntem Weingeist und 80 Gm. destillirtem Wasser, und Filtration der stark durchschüttelten Mischung steht nichts entgegen. Diese Mischung schmeckt sogar angenehmer als das Destillat.

Aqua Opii.

Opiumwasser. Aqua Opii. *Eau d'opium.*

Nimm: Grob gepulvertes Opium einen (1) Theil und gemeines Wasser zehn (10) Theile. Davon sollen fünf (5) Theile abdestillirt werden.

Es sei klar, farblos, von schwachem Geruch.

Dieses Wasser stammt noch aus der Zeit, wo man glaubte, dass alle wirksamen, auch nicht flüchtigen Stoffe der Arzneikörper durch Destillation mit Wasser im Destillat concentrirt sich ansammeln lassen. Welch hohen Begriff die Aerzte noch Anfangs des vorigen Jahrhunderts von der Destillation hatten, beweist die *Aqua impinguans*, welche in dem Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum aus der 1. Hälfte des vorigen Jahrhunderts figurirt und ein Destillat aus Schweineblut, Fröschen, Kalbslungen, Huflattig, Boretsch etc. war. Diesem Destillate schrieb man vornehmlich nährende und die Fettbildung befördernde Eigenschaften zu und reichte es den Reconvalescenten.

Das Opiumwasser ist ein Präparat derselben Art, welches entweder nicht von der Pharmakopöe hätte aufgenommen werden sollen, um alte verrottete Ansichten ausser Cours zu setzen, oder durch ein Destillat aus frischen unreifen Mohncapseln ersetzt werden musste, letzteres darum, weil man weiss, dass die unreifen Mohncapseln das Opium liefern.

Bei der Bereitung des Opiumwassers hat man nur darauf zu achten, dass der Rückstand nicht anbrenne, was so leicht nicht geschieht, wenn man die Destillation aus gläsernen Gefässen (Glaskolben) im Sandbade vornimmt.

Das Destillat, welches klar ist und einen schwachen Opiumgeruch besitzt, verdirbt unter Abscheidung von Schleimflocken, wenn es vor Zutritt der atmosphärischen Luft nicht bewahrt wird. Desshalb füllt man damit kleine starke Flaschen bis unter den Pfropfen an, und bewahrt es an einem dunkeln Orte. Es hält sich so Jahre lang, besonders wenn statt des gemeinen Wassers destillirtes Wasser zur Destillation genommen wurde.

Es unterscheidet sich ausser dem Geruche von destillirtem Wasser dadurch, dass es mit Silbernitratlösung versetzt, sich schwach opalisirend trübt und beim Aufkochen metallisches Silber abscheidet. Das Destillat aus frischen unreifen Mohnkapseln ist dem Opiumwasser im Geruch ähnlich, erscheint aber etwas schleimig.

Der Destillationsrückstand aus der Opiumwasserbereitung kann auf Morphin verarbeitet werden, oder man mischt ihn mit einem gleichen Volum verdünntem Weingeist, lässt einige Tage stehen und filtrirt. Das Filtrat lässt sich als eine billige Opiumtinktur für die Veterinairpraxis verwenden.

Das Opiumwasser wird nur zu Augenwässern verordnet.

Aqua Petroselini.

Petersilienwasser. Aqua Petroselīni.

Nimm: Petersilienfrüchte einen (1) Theil und gemeines Wasser so viel als hinreicht. Es sollen davon zwanzig (20) Theile überdestilliren.

Es sei etwas trübe, später klar.

Das frisch destillirte Petersilienwasser ist dem Fenchelwasser in seinem Verhalten ähnlich. Anfangs ist es milchig trübe. Beim Stehen, besonders an einem kühlen Orte, wird es klar unter Abscheidung des Stearoptens seines flüchtigen Oelgehalts in nadelförmigen Krystallen. In diesem Zustande filtrirt ist es von sehr schwachem Geruch und Geschmack. Man darf daher ein solches Wasser trotz der Gegenordre der Pharmakopöe nicht filtriren, sondern erwärmt es bis auf 40—50° und mischt durch kräftiges Schütteln das ausgeschiedene Oel wiederum mit dem Wasser. Das Petersilienwasser wird nur noch selten als Diureticum und Carminativum in Gaben von 25—50—75 Gm. angewendet.

Aqua phagedaenica.

Phagedänisches Wasser. Altschadenwasser. Aqua phagedaenĭca. Liquor Hydrargyri bichlorati corrosīvi cum Calcarĭa usta.
Eau phagédénique. Eau divine de Fernel. Phagedenic water.

Nimm: Aetzendes Quecksilberchlorid einen (1) Theil. Höchst fein zerrieben mische man es mit dreihundert (300) Theilen Kalkwasser. Es sei trübe und bilde einen pomeranzengelben Bodensatz.

Es werde nur zur Dispensation bereitet.

Dieses Chlorcalcium und Aetzkalk in Lösung und Quecksilberoxyd suspendirt enthaltende Präparat befindet sich schon seit zwei Jahrhunderten im Arzneischatz; früher gaben die Vorschriften jedoch weniger Kalkwasser und dann auch noch einen Zusatz von Weingeist an, so dass sich in der Mischung noch ein Theil unzersetzten Quecksilberchlorids vorfand.

Schüttet man den Aetzsublimat oder das Quecksilberchlorid zu Pulver zerrieben in die Flasche, darauf das Kalkwasser, so genügt schon ein einfaches Umschütteln, die Mischung alsbald fertig zu stellen. Nach mehrwöchentlichem Stehen setzt sich das Quecksilberoxyd dichter und körnig, gemischt mit körnigem Kalkcarbonat auf dem Boden des Standgefässes ab und lässt sich dann nicht mehr durch Schütteln genügend zertheilen und in Suspension bringen. Es ist

daher eine sehr praktische Anordnung, dass dieses selten verordnete Mittel nur zur Dispensation bereitet werden darf.

Wenn man 1 Gm. Quecksilberchlorid mit 300 Gm. Kalkwasser, welche annähernd 0,43 Gm. Aetzkalk enthalten, vermischt, so findet eine vollständige Zersetzung des Quecksilberchlorids statt und mehr als die Hälfte Aetzkalk bleibt im Ueberschuss.

HgCl		CaO		Quecksilberchlorid.		Kalkerde.
135,5	:	28	=	1	:	x (= 0,206)

Die Kalkerde (Calciumoxyd) giebt ihren Sauerstoff an das Quecksilber, welches als Quecksilberoxyd unlöslich ausgeschieden wird, und das Chlor tritt mit dem Calcium zusammen zu Chlorcalcium, einer sehr löslichen Verbindung.

Calciumoxyd.		Quecksilberchlorid.		Chlorcalcium.		Quecksilberoxyd.
CaO	und	HgCl	geben	CaCl	und	HgO

Calciumhydrat.		Quecksilberbichlorid (Mercurichlorid).		Calciumchlorid.		Quecksilberoxyd (Mercurioxyd).		Wasser.
$Ca'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	und	$Hg'' \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$	geben	$Ca'' \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$	und	$Hg''O$	und	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$

Das phagedänische Wasser enthält also hauptsächlich Qecksilberoxyd ungelöst, etwas Chlorcalcium und freie Kalkerde gelöst. Der Niederschlag hat eine gelbe Farbe. Die von dem phagedänischen Wasser abfiltrirte Flüssigkeit enthält stets Spuren von Quecksilber, wahrscheinlich als eine Doppelsalzverbindung des Quecksilberchlorids mit Chlorcalcium.

Da das phagedänische Wasser noch unzersetztes Kalkwasser enthält, so muss es in gut verstopften Gefässen dispensirt und der Patient aufgefordert werden, die Flasche stets dicht geschlossen zu halten.

Soll das phagedänische Wasser etwa mit Opiumtinktur, Opiumpulver oder solchen Stoffen, welche Schleim und Gummi enthalten, gemischt werden, so ist in allen Fällen die *Aqua phagedaenica* fertig zu stellen und dann sind jene Zusätze zu machen. Werden letztere zuerst mit dem Quecksilberchlorid oder mit dem Kalkwasser gemischt, so erfolgt gewöhnlich kein gelber oder gelbrother, sondern ein anders gefärbter oder auch gar kein Niederschlag. Man mische also zuerst die *Aqua phagedaenica* und mache alsdann die Zusätze, damit die Reiteraturen stets gleich ausfallen.

Das phagedänische Wasser ist kein Handverkaufsartikel, doch kann es an zuverlässige Personen in kleinen Portionen abgegeben werden. Es wird zur Heilung syphilitischer Geschwüre, alter Geschwüre und Wunden, zum Einspritzen in Fistelgeschwüre, gegen Ungeziefer gebraucht.

Aqua phagedaenica nigra.

Schwarzes Wasser. Aqua phagedaenĭca nigra s. mitis. Aqua nigra. Aqua mercuriālis nigra. Liquor Hydrargy̆ri chlorāti mitis cum Calcarĭa usta. *Eau phagédénique noire. Eau mercurielle. Black wash. Gray lotion. Black mercurial lotion.*

Nimm: Mildes Quecksilberchlorür einen (1) Theil und Kalkwasser sechzig (60) Theile. Man mische sie durch Zerreiben sorgfältig. Die geschüttelte Flüssigkeit werde sammt dem schwarzen Bodensatze dispensirt.

Es werde nur zur Dispensation bereitet.

Diese Mischung wurde als ein Externum von milderer Wirkung wie das vorhergehende in den Arzneischatz eingeführt. Die Vorschrift hebt besonders hervor, dass das Quecksilberchlorür, obgleich es schon ein unfühlbares Pulver bildet, unter Zerreiben mit dem Kalkwasser zu mischen sei. Uebergiesst man das Quecksilberchlorür in einer Flasche mit dem Kalkwasser und versucht die Mischung durch Schütteln, so bildet jenes Klümpchen, welche an ihrer äusseren Fläche sich zwar schwarzgrau färben, deren innerer Theil aber lange Zeit weiss bleibt und aus unverändertem Quecksilberchlorür besteht. Nothwendig muss das Quecksilberchlorür in einem Porzellanmörser zuerst mit einigen Tropfen Kalkwasser angerieben und dann mit dem übrigen Kalkwasser in die Flasche, worin die Mischung dispensirt werden soll, hineingespült werden.

Begegnen sich Aetzkalk und Quecksilberchlorür, so zersetzen sie sich gegenseitig, es entstehen Chlorcalcium, welches in Lösung übergeht, und Quecksilberoxydul, welches als schwarzgrauer Niederschlag ausscheidet.

Calciumoxyd.		Quecksilberchlorür.		Chlorcalcium.		Quecksilberoxydul.
CaO	und	Hg^2Cl	geben	$CaCl$	und	Hg^2O

Calciumhydrat.		Mercurochlorid.		Calciumchlorid.		Mercurooxyd (Quecksilbersuboxyd).		Wasser.
$Ca''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	und	$Hg_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	geb.	$Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	und	Hg_2O	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

Da sich nach längerem Stehen der Bodensatz durch Schütteln weniger fein in der überstehenden Flüssigkeit zertheilen lässt und auch wegen seiner Schwere eine genaue Division durch Abgiessen der geschüttelten Flüssigkeit nicht zulässt, so ist die Verordnung der Bereitung ex tempore der Praxis entsprechend.

Aqua Picis.

Theerwasser. Aqua picea. *Eau de goudron. Tar-water.*

Nimm: Theer einen (1) Theil. Giesse zehn (10) Theile heisses destillirtes Wasser auf. Macerire zwei Tage hindurch, und rühre öfter um.

Die klare Flüssigkeit giesse ab.

Geschichtliches.

Das Theerwasser wurde im Jahre 1744 von GEORGE BERKELEY, Bischof von Cloyne, als fäulnisswidriges Mittel in den Arzneischatz eingeführt.

Bereitung des Theerwassers.

Die Pharmakopöe hat heute noch dieselbe Vorschrift recipirt, welche vor 90 Jahren schon einen Platz im Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum fand. Das Präparat bietet danach bereitet für den inneren Gebrauch Widriges, so dass man schon seit einem Decennium die Bereitung modificirte, um ein haltbareres und weniger unangenehm schmeckendes, nichts desto weniger ebenso wirksames Präparat zu erzielen. Den Verfassern der Pharmakopöe war dies wahrscheinlich kein Geheimniss, dennoch conservirten sie das Alte.

Der Theer, welchen die Pharmakopöe aufgenommen hat, ist entweder Fichtenholz- oder Buchenholztheer, welche im Ganzen sich ähnlich sind, aber doch quantitativ in ihren Bestandtheilen bedeutend von einander abweichen. Es wäre also wohl der Mühe werth gewesen, die Art des Theers, welche zur Bereitung des Theerwassers benutzt wird, näher zu bestimmen. Dem Buchenholztheer gab man hier bisher den Vorzug. Der Theer enthält ferner Ammon, Holzessig und Holzgeist, welche in das mit dem Theer zusammengerührte Wasser übergehen und nicht nur den Geschmack des Theerwassers zu einem sehr unangenehmen machen, sondern auch wegen ihrer unzureichenden Menge aufhören conservirend zu wirken. Sie sind sogar Ursache, dass das Theerwasser schneller unter Abscheidung von Schleimflocken und Trübewerden verdirbt. In neuerer Zeit beseitigt man jene Stoffe in der Weise, dass man den Theer mit der Hälfte der vorgeschriebenen Menge kaltem destillirtem Wasser einen Tag hindurch unter öfterem Umrühren macerirt, absetzen lässt und dann das Wasser abgiesst. Der rückständige, gleichsam abgewaschene Theer wird nun mit der vorgeschriebenen Menge heissem destillirten Wasser übergossen, unter öfterem Umrühren mehrere Tage macerirt und dann das Wasser abgegossen und filtrirt. Die Vorschrift unserer Pharmakopöe weicht von diesem Modus faciendi bedeutend ab. Sie lässt überhaupt auch nur wenig Wasser aufgiessen; nach anderen Vorschriften wird die 20—30fache Menge Wasser dem Theer aufgegossen.

Zum Aufgiessen ist destillirtes Wasser vorgeschrieben, weil man gefunden hat, dass ein gemeines Wasser, besonders ein Kalkcarbonat und Kalksulfat enthaltendes, ein Präparat giebt, welches sehr bald verdirbt und einen Geschmack nach Schwefelwasserstoff annimmt.

Eigenschaften und Bestandtheile des Theerwassers.

Das Theerwasser bildet eine klare gelbliche Flüssigkeit von dem empyreumatischen Geruch und Geschmack des Theers, von saurer Reaction. Da die Bestandtheile im Theer, wie Essigsäure, Methylalkohol, Cresylalkohol, Phlorylalkohol, Eupion, Kreosot, Picamar, Kapnomor, Xylol, Oxyphensäure etc. quantitativ sehr ver-

schieden vertreten sind, so werden sie es auch je nach dem Maasse ihrer Auflöslichkeit mehr oder weniger im Theerwasser sein.

Am längsten lässt sich das Theerwasser conserviren, wenn man es in Brunnenflaschen bis fast zum Rande der Oeffnung anfüllt, im Wasserbade bis auf circa 50° erwärmt, nun noch warm dicht verkorkt und die Flaschen umgekehrt, den Kork nach unten, an einem schattigen Orte aufbewahrt. Aufbewahrung.

Das Theerwasser wird bei chronischen Katarrhen der Respirations- und Urogenitalorgane, katarrhalischer Bronchitis, Lungenphthisis, bei chronischen Hautkrankheiten innerlich angewendet. Man giebt es tassenweise. Aeusserlich benutzt man es bei denselben Leiden als Verbandwasser, Waschwasser, Einspritzung, Inhalation. Die PALMIERI'schen *Guttae lithonthripticae* sind eine Abkochung von 1 Theil Schwefelblumen mit 15 Theilen Theerwasser (Dosis 15 Tropfen), gerühmt gegen Nierensteinkolik. Anwendung.

Der GUYOT'sche *Liqueur de goudron concentré* stellt ein concentrirtes Theerwasser dar und wird zum Gebrauch mit einem Mehrfachen Wasser verdünnt. Zur Darstellung desselben werden 10 Kilog. Birkentheer, 20 Kilog. Wasser und 1 Kilog. krystallisirtes Natroncarbonat gemischt einer Destillation unterworfen, um die flüchtigen Theerbestandtheile zu sammeln. Den Rückstand in der Destillirblase behandelt man noch mit soviel Wasser, dass dieses 50 Liter beträgt, lässt absetzen, decanthirt, vermischt die Flüssigkeit mit dem zuerst gesammelten Destillat, lässt einige Tage zum Absetzen stehen und filtrirt.

Aqua Plumbi.

Bleiwasser. Kühlwasser. Aqua plumbĭca s. saturnīna. *Eau de Saturne. Lotion de sousacétate de plomb. Lead-water. Cooling-water.*

Nimm: Destillirtes Wasser neunundvierzig (49) Theile und Bleiessig einen (1) Theil. Sie werden gemischt. Es sei etwas trübe. Vor der Dispensation werde es umgeschüttelt.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Diese einfache Mischung ist anfangs klar, wenn das Wasser frei von Kohlensäure und Ammon ist, oder doch nur schwach opalisirend, beim Stehen, auch in gut verkorkter Flasche, wird es nach und nach trübe, und ist die Luft nicht völlig abgeschlossen, so bildet sich ein weisser Bodensatz, welcher aus basischem kohlensaurem Bleioxyd besteht. Ist dieser Bodensatz von einiger Bedeutung, so darf das Bleiwasser in der Receptur nicht dispensirt und muss aufs Neue gemischt werden, denn nach Vorschrift der Pharmakopöe soll das Bleiwasser nur etwas trübe sein. Man halte übrigens davon keinen zu grossen Vorrath. In Flaschen mit dicht aufgesetzten Korkstopfen hält es sich am besten.

Obgleich das Bleiwasser vorsichtig aufbewahrt werden soll, so ist es doch

ein starker Handverkaufsartikel, der als solcher nicht zu beanstanden ist, aber nicht in Trinkgläsern oder Flaschen, welche auch zur Aufnahme von Getränken dienen, abgegeben werden sollte.

Aqua Plumbi Goulardi.

Goulard's Bleiwasser. Aqua Goulārdi. Aqua vegĕto-minerālis Goulardi. Aqua Plumbi spirituōsa. *Eau blanche. Eau de Goulard. Eau végéto-minerale. White wash Goulard's-water. Diluted solution of subacetate of lead.*

Nimm: Gemeines Wasser fünfundvierzig (45) Theile, Bleiessig einen (1) Theil, verdünnten Weingeist vier (4) Theile und mische sie. Es sei trübe. Vor der Dispensation werde es umgeschüttelt.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Da zu dieser Mischung gemeines Brunnenwasser genommen wird, so ist eine Abscheidung von Bleicarbonat und auch wohl Bleisulfat, die einen weissen Bodensatz bilden, erklärlich. Desshalb soll die Mischung vor der Dispensation jedesmal umgeschüttelt werden. Obgleich sie zu den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneikörpern gehört, so kann sie unter derselben Vorsicht wie *Aqua Plumbi* im Handverkauf abgegeben werden.

Aqua Rosae.

Rosenwasser. Aqua Rosārum. *Eau destillée de rose. Rose water.*

Nimm: Frische Rosenblumenblätter zwei (2) Theile oder solche mit einem halben Theile Chlornatrium eingemachte drei (3) Theile und gemeines Wasser so viel als genug ist. Davon sollen zehn (10) Theile überdestilliren.

Es sei klar.

Das Rosenwasser ist in den Küstenländern des mittelländischen Meeres ein bedeutender Handelsartikel. Das Destillat aus den frischen Rosenblumenblättern mit den Kelchen soll noch einen weit angenehmeren Geruch besitzen. Das frische Destillat hat nur einen schwachen Geruch, der sogar oft nicht angenehm genannt werden kann (Blasengeruch), lässt man es aber einige Tage in einem

offenen Gefässe an einem staubfreien Orte stehen, so wird der Geruch zunehmend stärker und angenehmer rosenartig. An einem kühlen Orte scheidet sich das an und für sich nur schwach riechende Rosenölstearopten auf der Oberfläche ab. In zum Theil nur angefüllten Gefässen, besonders aber in dumpfigen Kellern und bei mangelhaftem Luftzutritt unterliegt es einer fauligen Gährung, schleimige mehr oder weniger gefärbte Stoffe absetzend und selbst einen fauligen oder modrigen Geruch annehmend. Der Gehalt an ätherischem Rosenöl wird dadurch kaum beeinträchtigt; denn setzt man das übelriechende Rosenwasser in flachen Schalen der Luft aus, so nimmt es bald wieder den normalen Geruch an. Das Rosenwasser ist eines der wenigen destillirten Wässer, welche in Fläschen aufbewahrt werden können, welche nicht geschlossen und nur mit einer Gazescheibe bedeckt sind. Empfehlenswerth ist die von einigen Pharmaceuten empfohlene Bereitungsart, nach welcher 10 Tropfen eines guten Rosenöls auf Zucker oder Fliesspapier getropft in die Destillirblase, welche ungefähr 8—10 Liter Wasser enthält, gegeben und davon 4 Liter abdestillirt werden. Es giebt aber auch eine einfache kolirte Mischung aus 1 Tropfen Oel und 0,5 Liter destillirtem Wasser, welches bis zu 50° erwärmt ist, ein sehr angenehm riechendes, für cosmetische Zwecke ausreichendes Präparat.

Das Rosenwasser findet in der Medicin nur äusserlich, in Augenwässern, zu kosmetischen Waschungen etc. Anwendung. Mitunter wird es als Parfüm zu Backwerk benutzt.

Aqua Rubi Idaei.

Himbeerwasser.

Nimm: Frische Presskuchen der Himbeeren hundert (100) Theile und gemeines Wasser so viel als hinreicht. Davon sollen zweihundert (200) Theile überdestilliren.

Oder es werde durch Mischung bereitet aus concentrirtem Himbeerwasser einem (1) Theile und destillirtem Wasser neun (9) Theilen.

Aqua Rubi Idaei concentrata.

Concentrirtes Himbeerwasser.

Nimm: Frische Presskuchen der Himbeeren hundert (100) Theile, Weingeist vier (4) Theile und warmes gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist. Man lasse sie eine Nacht hindurch maceriren, alsdann destillire man davon ab: zwanzig (20) Theile. Es sei klar und werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Die Pharmakopöe lässt das Himbeerwasser aus den frischen Presskuchen bereiten, d. h. den Presskuchen, welche man nach der Gährung der zerquetschten Himbeeren sammelt. Da sie nicht ganz frei von flüchtigen Säuren (z. B. Essigsäure) sind, so wäre es zweckmässig gewesen, einen geringen Zusatz von Kalkhydrat zu der Destillationsmasse vorzuschreiben. Auf 100 Theile frischer Presskuchen reicht ½ Theil Kalkhydrat aus. Die Vorschriften früherer Pharmakopöen schrieben statt des Kalkhydrats rohe Potasche vor. Jedenfalls lässt sich das Destillat aus der alkalischen Flüssigkeit weit länger conserviren, vorausgesetzt, dass das aufgegossene Wasser frei von Ammonsalzen ist.

Das Himbeerwasser ist nur ein angenehmes Vehikel in Mixturen. Im Handverkauf wird es zuweilen als Brombeerwasser, welchem man diuretische Kräfte zuschreibt, abgegeben.

Aqua Salviae.

Salbeiwasser. Aqua Salvĭae.

Es werde aus Salbeiblättern oder aus concentrirtem Salbeiwasser wie Kamillenwasser bereitet.

Es sei etwas trübe, später klar.

Aqua Salviae concentrata.

Concentrirtes Salbeiwasser.

Es werde bereitet aus Salbeiblättern wie concentrirtes Kamillenwasser.

Aqua Sambuci.

Fliederblumenwasser. Hollunderblüthenwasser. Aqua Sambūci.
Eau de sureau. Elder-flower water.

Es werde aus Fliederblumen oder aus concentrirtem Fliederblumenwasser bereitet wie Kamillenwasser.

Es sei etwas trübe.

Aqua Sambuci concentrata.

Concentrirtes Fliederblumenwasser.

Es werde aus Fliederblumen bereitet wie concentrirtes Kamillenwasser.

Das einfache Fliederblumenwasser verdirbt sehr bald, setzt Schleimflocken ab und wird übelriechend. Eine sehr praktische Erleichterung wäre dem Apotheker gewährt, wenn die Pharmakopöe eine Mischung ex tempore aus dem concentrirten Wasser zulässig erklärt hätte. Das concentrirte Fliederblumenwasser setzt mit der Zeit auch Schleimflocken ab, welche aber kein Zeichen des Verdorbenseins sind. Durch Schütteln lassen sich diese Flocken einfach zertheilen. Man bewahre auch das concentrirte Wasser in kleineren, gut verkorkten und ganz angefüllten Flaschen auf.

Aqua Tiliae.

Lindenblüthenwasser. Aqua Tiliae. *Eau de tilleul.*

Es werde bereitet aus Lindenblüthen oder aus concentrirtem Lindenblüthenwasser wie Kamillenwasser.

Es sei klar.

Aqua Tiliae concentrata.

Concentrirtes Lindenblüthenwasser.

Es werde bereitet aus Lindenblüthen wie concentrirtes Kamillenwasser.

Die Pharmakopöe lässt das Lindenblüthenwasser aus getrockneten Blüthen, welche nach einem halben Jahre ihrer Aufbewahrung fast ohne Geruch sind, darstellen. Es ist daher auch oft sehr schwierig, ein solches Lindenblüthenwasser von destillirtem Wasser zu unterscheiden. Man hätte entweder frische oder doch wenigstens frisch getrocknete Blüthen vorschreiben sollen.

Einen Heilwerth hat das Lindenblüthenwasser nicht.

Aqua Valerianae.

Baldrianwasser. Aqua Valeriānae. *Eau de racine de valériane. Valerian water.*

Es werde aus der Baldrianwurzel wie das Krauseminzwasser bereitet.

Es sei klar; blaues Reagenspapier muss es röthen.

Ein obsoletes Wasser, das neben Baldrianöl auch etwas Valeriansäure enthält und daher von saurer Reaction ist. In ganz gefüllten und gut verkorkten Flaschen hält sich dieses Wasser über Jahr und Tag gut.

Aqua vulneraria spirituosa.

Weisse Arquebusade. Schusswasser. Aqua vulneraria vinōsa s. spirituōsa. Aqua traumatica Gallōrum. Aqua sclopetaria. *Eau vulnéraire.*

Nimm: Pfefferminze, Rosmarinblätter, Rautenblätter, Salbeiblätter, Wermuth, Lavendelblüthen, von jedem einen (1) Theil. Zerschnitten sollen sie zwei Tage hindurch in achtzehn (18) Theilen verdünntem Weingeist und fünfzig (50) Theilen gemeinem Wasser maceriren, dann werden davon sechsunddreissig (36) Theile durch Destillation abgezogen.

Es sei trübe, von starkem aromatischem Geruch.

Dieses weingeistige Wasser ist nur noch Handverkaufsartikel, welches ohne Nachtheil für die ihm vindicirte arzneiliche Wirkung besser aus den entsprechenden ätherischen Oelen gemischt werden könnte.

Argentum foliatum.

Blattsilber.

Es sei von anderen Metallen möglichst frei.

Das Silber ist nach dem Golde das dehnbarste Metall. Es wird von den Goldschlägern zu solcher Dünne gebracht, dass 1000 Quadrat-Ctm. 0,15 Gm. wiegen. Die Darstellung des Blattsilbers geschieht in derselben Art, wie die des Blattgoldes. Es soll frei sein von anderen Metallen, wie Kupfer, Blei, Wismuth. Es liegt im Interesse des Goldschlägers, recht reines Silber zu Blattsilber zu verarbeiten, denn eine Beimischung gedachter Metalle, besonders des Wismuths, macht es weniger dehnbar und zähe oder mehr oder weniger spröde. Eine äusserst geringe Verunreinigung von Kupfer findet sich öfter, wesshalb auch die Pharmakopöe sagt: *ab aliis metallis quam maxime liberum sit.* Sollte daher die salpetersaure Auflösung nach starker Uebersättigung mit Aetzammonflüssigkeit eine klare und nur wenig bläuliche Flüssigkeit liefern, so ist das Blattsilber gerade nicht verwerflich.

Das Blattsilber wird nur zum Versilbern von Pillen gebraucht, und dazu genügt der Abfall aus der Blattsilberbereitung, welchen man unter dem Namen **Pillensilber** von den Droguisten bezieht.

Vorkommen und Gewinnung des Silbers.

Das Silber, schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ist, wie es scheint, bei den Hindus, in späterer Zeit auch schon von den Arabern zu medicinischen Zwecken benutzt worden.

In der Natur kommt das Silber ziemlich häufig vor. Gediegen in Massen, in Körnern, krystallisirt, haarförmig etc. findet man es in verschiedenen Gebirgsarten. Man trifft es auch mit Gold, Quecksilber, Antimon und Arsen legirt an, vererzt mit Schwefel als Silberglanz, Glaserz (AgS), mit Schwefel und Antimon als Schwarzgültigerz (Sprödglaserz $6AgS + SbS^3$), als Rothgültigerz ($3AgS + SbS^3$), mit Kupfer, Zink, Eisen, Schwefel etc. als Fahlerz, mit Schwefel und Blei als Bleiglanz, mit Chlor als Silberhornerz (Hornsilber) etc. Im oxydirten Zustande ist es bis jetzt nicht gefunden worden.

Die Darstellung des Silbers aus den Erzen besteht im Allgemeinen darin, dass man den Silbergehalt derselben durch Blei aufnimmt, denn Blei bildet mit Silber eine leichtschmelzbare (leichtflüssige) Legirung, und dass man diese Legirung durch Hitze oxydirt, wobei Bleioxyd oder Bleiglätte sich bildet, das Silber aber als glänzendes Metall zurückbleibt.

Silbererze werden mit Blei, Bleiglätte oder gerösteten Bleierzen nebst Kohle zusammengeschmolzen (Bleiarbeit) oder, wenn sie sehr silberarm sind, in Schachtöfen mit Kohle geschmolzen und dann das ausfliessende Metall mit geschmolzenem Blei gemischt (Eintränkungsarbeit), oder man schmelzt sie mit Schwefeleisen (Schwefelkies) zusammen, röstet den daraus gewonnenen Rohstein (Rohlech) und mischt und schmelzt diesen mit Blei, Bleioxyd oder geröstetem Bleiglanz und Kohle (Roharbeit). Silberarme aber kupferreiche Erze werden geröstet und geschmolzen und das daraus gewonnene sogenannte Schwarzkupfer wiederum mit Blei zusammengeschmolzen. Die erstarrte Masse besteht aus einer kupferreichen strengflüssigen und einer bleireichen leichtflüssigen Schicht, in welcher letzteren auch das Silber enthalten ist. Wird diese einer gewissen Hitze ausgesetzt, so fliesst die leichtflüssige Legirung des Bleies mit dem Silber aus (Saigerarbeit).

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Legirung des Bleis mit dem Silber, das Werkblei, wird auf dem Brenntest oder Treibherd abgetrieben. Der Brenntest besteht aus einem festen Gemenge von ausgelaugter Holzasche und Knochenasche und hat in seiner Mitte eine flache Vertiefung zur Aufnahme des Werkbleis. Mit einer kuppelförmigen Haube bedeckt wird er durch ein seitwärts angebrachtes Kohlenfeuer geheizt. Sobald das Werkblei geschmolzen ist, wird es dem Luftstrome zweier Blasebälge ausgesetzt. Hierbei oxydirt sich das Blei nebst anderen etwa beigemischten Metallen und fliesst als Bleiglätte ab, theils dringt diese in den Test. Das Silber bleibt mit spiegelnder Fläche, Blicksilber, noch etwas bleihaltig, zurück. Desshalb wird es nun noch einmal auf einem kleinen Teste abgetrieben, feingebrannt. Es heisst alsdann Feinsilber.

Silbererze, welche weniger als 5 Procent Blei und 1 Procent Kupfer enthalten, werden

auf dem Wege der Amalgamation bearbeitet. Diese Methode ist eine vor einigen hundert Jahren von den Spaniern gemachte Erfindung, welche verbessert 1790 zu Freiberg in Sachsen eingeführt wurde. Die Erze, welche hier verarbeitet werden, bestehen aus Schwefelverbindungen des Silbers, Antimons, Bleis, Kupfers, Arsens, Eisens, Wismuths, Zinks etc. Diese Erze werden in einem solchen Verhältnisse gemischt, dass der Silbergehalt circa 100 Gm. auf 50 Kilog. beträgt. Sie werden fein gepocht, gepulvert und mit Kochsalz vermischt in einem Flammenofen geröstet, um das Silber in Chlorsilber zu verwandeln. Wasser, Antimon, Arsen, schweflige Säure, Eisenchlorid gehen hierbei zum Theil als Dämpfe fort, Schwefeleisen und Schwefelkupfer verwandeln sich aber in schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd, welche Sauerstoff an das Schwefelsilber abgeben, dieses zu schwefelsaurem Silberoxyd oxydiren und sich in Oxydulsalze umwandeln. Das schwefelsaure Silberoxyd zerlegt aber das beigemischte Chlornatrium (Kochsalz), und Chlorsilber und schwefelsaures Natron bilden sich. Das geröstete Erz wird gesiebt, gemahlen und gebeutelt, hierauf als Erzmehl nach dem Amalgamirsaale (Anquicksaale) gebracht. In diesem befinden sich hölzerne Fässer, Amalgamirfässer (Anquickfässer), welche durch ein Mühlwerk um ihre Axe gedreht werden. In jedes Fass lässt man Wasser und Erzmehl einlaufen. Sobald sich hieraus nach Umdrehen der Fässer ein dickflüssiger Brei gebildet hat, giebt man auf jedes Fass metallisches Eisen und lässt die Fässer bis 2 Stunden aufs Neue umgehen. Das Eisen zerlegt die vorhandenen Chloride des Silbers, Kupfers, Antimons etc., deren Metalle fein zertheilt ausgeschieden werden; das Eisen wird zu Eisenchlorür. Auch das vorhandene Eisenchlorid wird zugleich in Chlorür verwandelt. Sobald diese Zersetzung vollendet ist, lässt man aus gusseisernen Reservoiren in jedes Fass Quecksilber laufen und die dicht verspundeten Fässer 20 Stunden lang schnell rotiren. Hierbei löst das Quecksilber die durch das Eisen ausgeschiedenen Metalle, wie Silber, Kupfer, Antimon etc., auf und bildet mit diesen ein dünnflüssiges Amalgam. Nach dieser Amalgamation (Anquickung) werden die Fässer ganz mit Wasser gefüllt und langsam umgedreht, damit das in dem Breie zersprengte Amalgam sich absondern und zusammenfliessen kann, worauf man es in lederne Schläuche ablaufen lässt, welche es in die Amalgamirkammer leiten. Hier fällt das Amalgam in einen Spitzbeutel von Zwillig. Durch diesen Spitzbeutel fliesst das flüssigere, wenig Silber haltende Quecksilber ab, während das festere Silberamalgam darin zurückbleibt. Das dünnflüssige Amalgam wird bei einer folgenden Amalgamation wieder in die Fässer gebracht. Das festere Silberamalgam, welches neben Kupfer, Antimon, Blei, Kobalt, Wismuth etc. $^1/_7$ bis $^1/_6$ Silber enthält, wird zu Kugeln geformt und durch einen Destillationsprozess das Quecksilber daraus abgeschieden. Der poröse Rückstand (Tellersilber) wird entweder dem Werkblei beim Abtreiben zugesetzt oder für sich feingebrannt.

In Mexico und Peru werden die Erze mit Wasser feingemahlen, der Erzbrei auf eine gepflasterte Tenne gebracht und durch Treten mit den Füssen mit Kochsalz, einige Tage darauf mit dem Magistral (geröstetem Kupferkies oder kupferhaltigem Schwefelkies) gemischt. Später arbeitet man auf dieselbe Weise Quecksilber hinein. Durch Abschlämmen befreit man dann das Silberamalgam von der Masse und unterwirft es der Destillation. Die Operation dauert 2—3 Monate.

Das Silber der Münzen und Geräthschaften ist nie ganz rein, gemeiniglich eine Legirung des Silbers mit Kupfer.

Reinigung des Silbers im pharmaceut. Laboratorium.

Der Pharmaceut gebraucht völlig reines Silber, um daraus Silberpräparate, besonders aber salpetersaures Silberoxyd zu erzeugen. Zur Darstellung des reinen Silbers nimmt man gemünztes und ungemünztes Silber, Bruchsilber, wie es sich gerade bequem und billig darbietet. Man hat eine Menge Verfahren zur Darstellung des reinen Silbers, von denen das eine oder das andere brauchbar ist, je nachdem man im Kleinen oder im Grossen arbeitet.

Silbermünzen oder Bruchsilber werden mit warmer Sodalösung zuvor gehörig von anhängendem Schmutz gereinigt und mit Wasser abgewaschen, um möglichst Filtrationen auszuweichen. Das Silber (10 Th.) giebt man behutsam in ein hohes Becherglas oder einen hohen Porzellantopf (besser einen Kolben), übergiesst es mit einer gleichen Quantität destillirtem Wasser und setzt dann reine chlorfreie Salpetersäure (27—28 Th. von 1,178 oder 25—26 Th. von 1,2 spec. Gew.) hinzu, jedoch darf das Gefäss nur zu einem

Viertel mit der ganzen Menge Flüssigkeit gefüllt sein. Die Salpetersäure (NO^5) giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an das Silber, das als Silberoxyd (AgO) sich mit einem anderen Theil der Säure zu salpetersaurem Silberoxyd verbindet, und Stickoxyd (NO^2) entweicht. Letzteres nimmt mit der Luft in Berührung aus dieser Sauerstoff auf, wird zu Untersalpetersäure (NO^4), als solche braungelbe Dämpfe bildend. Die Lösung des Silbers wird durch Hinstellen des Gefässes an einen lauwarmen Ort unterstützt. Sie geht übrigens auch bei mittlerer Temperatur vor sich, jedoch nur langsam. Eine sehr concentrirte Salpetersäure verhält sich inactiv gegen Silber, oder mit anderen Worten, sie macht das Silber passiv, und es findet selbst beim Kochen kein Auflösen statt. Das Gefäss soll nur zu ¼ mit der Flüssigkeit angefüllt sein, weil die Entweichung des Stickoxydgases unter Spritzen der Flüssigkeit stattfindet und bei zu sehr gefülltem Gefässe ein Theil der Lösung über den Rand hinweg spritzen würde. Aus diesem Grunde lässt sich die Lösung auch nicht gut in einer Schale vornehmen. Die Salpetersäure soll chlorfrei sein, damit sich nicht unlösliches Chlorsilber bilde. Da das Präparationsobjekt werthvoll ist, hat man sorgfältig selbst den kleinsten Verlust zu verhüten.

Hat die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufgehört und wäre noch nicht alles Metall gelöst, so setzt man noch etwas Salpetersäure zu und unterstützt die Lösung, wenn die Art des Gefässes es erlaubt, durch stärkere Erwärmung, man setzt z. B. das Gefäss in eine Schüssel mit etwas Sand und stellt es an einen heissen Ort.

Photographische Papier- und sonstige Abfälle werden mit einer dünnen Salpeterlösung schwach besprengt, getrocknet und auf einem reinen Herde eingeäschert, indem man einige Tropfen Petroleum anzündet und in die Flamme nach und nach die trocknen Abfälle einträgt. Der Aschenrückstand wird in Salpetersäure gelöst. Ein etwaiger Goldgehalt des Silbers bleibt in schwärzlichen Flocken, Zinn, so wie Antimon als weisse Oxyde ungelöst. Kupfer, Blei, Wismuth sind in der Auflösung. Man verdünnt die Silberlösung mit einem vierfachen Volum Brunnenwasser, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit in einen geräumigen Stehkolben ab. Die letzte Flüssigkeit mit dem Bodensatz wird wieder mit einer Portion destillirten Wassers verdünnt und in den Kolben hineinfiltrirt. Der Flüssigkeit im Kolben, die man in einem Sandbade heiss gemacht hat, setzt man nun rohe Salzsäure, die mit ihrem doppelten Volum gemeinen Wassers verdünnt ist, so lange unter bisweiligem sanften Schütteln des Kolbens hinzu, als ein weisser käsiger Niederschlag entsteht. Ein kleiner Ueberschuss ist ohne Nachtheil. Der Niederschlag ist das in Wasser und Säuren unlösliche Chlorsilber. In einer warmen Flüssigkeit senkt sich das Chlorsilber schneller und käsiger zu Boden. Gleichzeitig sich bildendes Chlorblei, das schwer löslich ist, bleibt wegen der Menge Wasser in Lösung. Statt der Salzsäure kann man auch eine filtrirte Kochsalzlösung zur Fällung benutzen, es löst dieselbe jedoch, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt ist, etwas Chlorsilber auf. Sobald sich das Chlorsilber nach mehrstündigem Stehen genügend abgesetzt hat, decanthirt man die klare Flüssigkeit und giesst eine neue Portion gewöhnlichen Wassers auf, lässt wieder absetzen und decanthirt. Nachdem dies noch zweimal wiederholt ist, bringt man den Chlorsilberniederschlag auf ein mit einer doppelten Lage Fliesspapier belegtes leinenes Colatorium (oder in ein gewöhnliches doppeltes Filter), wäscht anfangs mit gewöhnlichem Wasser, das man stark mit Salzsäure angesäuert hat, und zuletzt mit destillirtem Wasser so lange ab, bis sich eine Probe des ablaufenden Wassers gegen Schwefelwasserstoffwasser völlig indifferent zeigt.

Das noch feuchte Chlorsilber wird in eine Schale oder Schüssel gegeben und nun mit soviel destillirtem Wasser, welches mit reiner Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, gemischt, dass letzteres noch eine Fingerbreite hoch über den Niederschlag hinweg steht. In diese flüssige Masse legt man nun ein passend grosses Stück starkes schwarzes Eisenblech, das wenigstens eben so schwer als das in Arbeit genommene Silber ist und das man durch Scheuern mit Sand und Asche von jeder Oxydschicht befreit hat. Die eine Ecke des Blechstückes biegt man in der Art winkelig um, dass die Umbiegung aus der Flüssigkeit heraussieht und als Handhabe dienen kann. Mit einer Scheibe Pappe oder einem Deckel bedeckt, setzt man die Schale an einen Ort von mittlerer Temperatur ein bis zwei Tage bei Seite. Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor des Chlorsilbers zu leicht löslichem Eisenchlorür, und Silber wird in Form einer bräunlich grauen krümlichen Substanz abgeschieden.

Das Eisenblech soll blank sein, denn etwa daransitzendes Eisenoxyd untermischt

sich dem metallischen Silber und ist selbst schwer durch chlorwasserstoffhaltiges Wasser daraus wegzuwaschen. Eine Oxydschicht ist der chemischen Aktion auch hinderlich. Die Reduktion findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und kann in 12—15 Stunden beendet sein; dennoch ist es besser, die Wärme eines temperirt warmen Ortes zu benutzen und länger als einen Tag stehen zu lassen, um der völligen Reduktion des Silbers sicher zu sein. Ein Umrühren ist nicht unumgänglich nöthig, denn die Reduktion erstreckt sich durch die ganze Flüssigkeit und wird von einem Partikel des Chlorsilbers auf das andere übertragen; dennoch rührt man nach 12 Stunden einmal um und sieht darauf, dass nicht etwa Chlorsilber an der oberen Wandung des Gefässes sitzend der chemischen Aktion entgeht. Kleine Nägel und Draht statt des Bleches zu gebrauchen, ist nicht räthlich, weil sie das Sammeln des Silberniederschlages erschweren.

Aus dem grauen metallischen Silberniederschlag wird das Eisenblech herausgenommen, nach dem Abspülen desselben, mit Hilfe einer gewöhnlichen Spritzflasche, das Silber in ein Becherglas gebracht und mit reiner Salzsäure, die mit einem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, übergossen einen halben Tag lang an einen lauwarmen Ort gestellt, damit anhängendes Eisenoxyd vollständig gelöst werde. Alsdann wäscht man zuerst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und endlich mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende mit etwas Gerbsäurelösung keine Farbenreaktion giebt. Dieser so behandelte Niederschlag ist reines Silber. Man trocknet ihn oder verarbeitet ihn noch feucht.

Diese Darstellung des reinen Silbers aus altem Bruchsilber, Münzen etc. ist sicher die beste. Statt des Eisens könnte man auch Zink nehmen, es ist dieses aber nicht rein genug und andere Metalle, wie Blei, Kadmium, Zinn, die häufig im Zink vorkommen, könnten sich dem Silberniederschlage beimischen.

Andere Methoden der Darstellung reinen Silbers sind folgende.

Auf trocknem Wege:

1. Trocknes Chlorsilber wird in kleinen Portionen in geschmolzenes glühendes gereinigtes kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron eingetragen. Das Kali (Kaliumoxyd) giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Silber und Kalium vereinigt sich mit dem Chlor zu Chlorkalium. Kohlensäure entweicht und auch Sauerstoff, weil durch die Hitze die geringe Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff aufgehoben wird. Wird das Chlorsilber dem geschmolzenen kohlensauren Kali auf einmal zugesetzt, so wird durch das plötzliche Entweichen der Kohlensäure und des Sauerstoffs ein starkes Spritzen, auch wohl ein Uebersteigen des Tiegelinhaltes verursacht, wodurch man leicht Verlust an Silber erleidet. Der Tiegelinhalt muss noch ¼ Stunde hindurch in Gluth gehalten werden, damit das Silber zu einem König (Metallkorn) zusammenschmilzt. Brunner empfiehlt das Chlorsilber mit dem kohlensauren Alkali, welches man durch Glühen des Seignettesalzes erhält, zu mischen und anhaltend zu glühen.

2. 5 Th. Chlorsilber werden mit 1 Th. gebranntem Kalk zusammengemischt und geschmolzen (Gay-Lussac).

3. 4 Th. Chlorsilber, 2 Th. Kreide und 1 Th. Kohlenpulver werden geschmolzen (Gay-Lussac).

4. 3 Th. Chlorsilber und 1 Th. gepulvertes Kolofon werden mit einander innig gemischt und in einem Hessischen Tiegel bis zum Zusammenschmelzen des Silbers erhitzt, welches letztere durch späteren Boraxzusatz schneller bewirkt wird. (Mohr). Der Wasserstoffgehalt des Kolofons ist hier der auf das Chlorsilber zersetzend einwirkende Stoff. Chlorwasserstoff entweicht.

5. 2 Th. Chlorsilber und 1 Th. frisch ausgeglühte Holzkohle werden innig gemischt, in einen Graphittiegel eingedrückt und stark geglüht (Wittstein). Hierbei ist es der Wasserstoffgehalt der Holzkohle, welcher das Chlorsilber unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt.

6. 3 Th. Chlorsilber werden mit 1 Th. kleesaurem Ammon gemischt und in kleinen Portionen in einen rothglühenden Porzellantiegel eingetragen. Diese Arbeit kann über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge vorgenommen werden (Duflos).

7. 1 Th. Chlorsilber, 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. salpetersaures Kali werden gemischt und in kleinen Portionen in einen geräumigen rothglühenden Schmelztiegel eingetragen (Rickher).

Keine dieser Methoden ist für das pharmaceutische Laboratorium zu empfehlen.

Darstellung des reinen Silbers auf nassem Wege.

1. 1 Th. frischgefälltes ausgewaschenes etwas feuchtes Chlorsilber wird mit 2 bis 2½ Th. kaustischer Kalilauge (1,25 bis 1,30 spec. Gew.) in einem geräumigen Porzellanschälchen oder besser in einem Glaskolben übergossen und 10 Minuten lang gekocht, wobei man ⅛ Th. Zucker in etwas Wasser gelöst nach und nach zusetzt. Das durch das Kali ausgeschiedene Silberoxyd wird schnell durch den Zucker unter Entwickelung von Kohlensäure desoxydirt und als metallisches Silber gefällt (Gregory). Dieses Silber wird anfänglich mit etwas chlorwasserstoffhaltigem Wasser, nachher mit reinem destillirten Wasser gut ausgewaschen. Auch durch Kochen gleicher Theile Chlorsilber, Stärkezucker und krystallisirten kohlensauren Natrons, gelöst in 3 Th. Wasser, erhält man ein ähnliches Resultat.

2. Die kupferhaltige salpetersaure Silberlösung wird mit kohlensaurem Natron gefällt und das gefällte Carbonat mit Traubenzuckerlösung gekocht. Silbercarbonat wird zu Metall, das Kupfercarbonat zu Kupferoxydul reducirt und letzteres durch kohlensaure Ammonlösung aus dem Niederschlage weggewaschen (Wicke).

3. Man löst das Silber in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt das Silber durch ein hineingestelltes Kupferblech. Das niedergeschlagene Silber wird mit Chlorwasserstoffsäure-haltigem Wasser ausgewaschen. Im Grossen wird die Silberlegirung in einem Porzellangefässe oder Platinkessel in heisser, fast kochender Schwefelsäure gelöst. Kupfer und Silber gehen in die Auflösung über, Gold bleibt ungelöst. Aus der Lösung des Silbers wird dieses durch metallisches Kupfer ausgeschieden. Diese Operation wird Affiniren genannt.

4. Chlorsilber wird in Aetzammonflüssigkeit gelöst und eine Zinkstange hineingelegt.

5. Chlorsilber wird mit einer 3fachen Menge Aetzammonflüssigkeit und Wasser zerrieben und mit blankem Kupferblech digerirt.

6. Die kupferhaltige salpetersaure Silberlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 Th. Wasser gelöst, filtrirt und mit einer filtrirten Lösung von 6 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul in 9 Th. warmem destillirten Wasser vermischt. Das gefällte metallische Silber wird mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser und reinem Wasser ausgewaschen (Lazar Berlandt).

7. Die Zersetzung des Chlorsilbers durch die einfache galvanische Kette. Man legt auf den Boden eines Becherglases ein entsprechend grosses Zinkstück auf dieses eine Platin- oder mit Wachs überzogene Kupferschale, in welche das gut ausgewaschene, noch feuchte Hornsilber gebracht wird, in welches man das eine Ende eines Platindrahtes steckt, während das andere Ende um das Zinkstück gebogen ist, giesst dann in das Becherglas so viel stark verdünnte Schwefelsäure, dass diese über den Rand der Metallschale läuft, und lässt Alles bis zur vollständigen Reduction des Chlorsilbers stehen, die durch das vom Zink übergeführte Hydrogen unter Bildung von Salzsäure bewirkt wird (Brunner).

Eigenschaften des reinen Silbers.

Aus Chlorsilber oder Silbersalzen abgeschieden ist das Silber grau oder braun und matt, nimmt aber im Mörser gerieben metallischen Glanz an; geschmolzen zeigt es unter allen Metallen die weisseste Farbe und polirt einen starken Glanz. Beim Erstarren und beim Fällen des Silbers aus seinen Auflösungen krystallisirt es in Oktaëdern und Würfeln, welche dem regelmässigen Krystallsysteme angehören. Das spec. Gewicht 10,4—10,5. Das Silber ist härter als Gold und weicher als Kupfer und schmilzt ungefähr bei 1000° C., nach Anderen bei 540°. In sehr hoher Temperatur und im Focus des Brennspiegels ist es flüchtig und soll dabei selbst ins Kochen gerathen. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es Sauerstoff aus der Luft. Derselbe entweicht beim Erstarren und giebt Veranlassung zu einem eigenthümlichen Spritzen (Spratzen) des Silbers und zu Auswüchsen auf seiner Oberfläche. Kupfergehalt verhindert dies, eben so Kohlenstaub, welcher auf das geschmolzene Silber gestreut wird. Das Silber folgt zunächst dem Golde hinsichtlich der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit. 0,05 Gm. Silber kann zu einem Drahte von 100 Metern ausgezogen werden.

Anwendung.

Reines aus Flüssigkeiten präcipitirtes Silber ist unter den Namen *Argentum praecipitatum* oder *Argentum metallicum pulveratum* in Dosen von 0,01—0,05 Gm. innerlich gegen Syphilis (ohne Erfolg) angewendet, wird auch zu 0,02—0,04 Grm. in Salbenform

als Einreibung in die Zunge gebraucht. In der Pharmacie dient es zur Darstellung reiner Silberpräparate.

Prüfung des Silbers.

Reines metallisches Silber löst sich vollkommen klar und farblos in reiner Salpetersäure. Antimon und Zinn werden dabei in Oxyde verwandelt und bleiben als solche, so wie das Chlorsilber ungelöst zurück. Das Chlorsilber ist in Aetzammon löslich und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt. Ist die Lösung blaugrünlich, so ist Kupfer, ist sie gelblich, so ist Eisen gegenwärtig. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt das Silber als Chlorsilber mittelst Chlorwasserstoffsäure aus und filtrirt. Das Filtrat mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt giebt auf Zusatz von Kaliumeisencyanürlösung durch einen rothbraunen Niederschlag das Kupfer, auf Zusatz von einer Lösung des schwefelsauren Natrons durch eine weisse Fällung Blei an. Wird die salpetersaure Silberlösung in so weit mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, dass sie klar bleibt, und wird sie dann mit vielem destillirten Wasser verdünnt, so bildet sich bei Gegenwart von Wismuth ein farbloser krystallinischer Bodensatz von basischem salpetersaurem Wismuthoxyd. Löst sich übrigens das Silber klar und farblos in reiner Salpetersäure und bleibt diese Lösung sowohl nach der Verdünnung mit Wasser, als auch nach Zusatz von Aetzammonflüssigkeit im starken Ueberschuss klar und farblos, so liegt keine Verunreinigung mit Silberchlorid, Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen vor.

Gefässe aus Silber.

Aus reinem Silber gefertigte Gefässe sind in chemischen Laboratorien unentbehrlich, weil Silber in höherer Temperatur weit mehr der Einwirkung kaustischer Alkalien widersteht als Platin. Daher wird das Schmelzen von Aetzkali, das Concentriren von Aetzalkalilauge, das Erhitzen von Kalibicarbonat behufs Darstellung des Kalicarbonats in Gefässen aus reinem kupferfreiem Silber vorgenommen.

Argentum nitricum crystallisatum.

Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd. Krystallisirtes Silbernitrat. Argentum nitricum crystallisatum. *Nitrate (azotate) d'argent cristallisé. Nitrate of silver.*

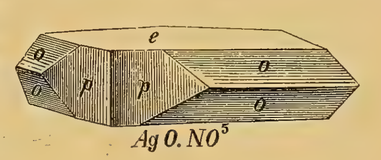
An der Luft beständige, farblose, vier- oder sechsseitige Tafeln, in Wasser, in Weingeist und in Aether vollständig, in Salmiakgeist farblos löslich. Beim Erhitzen auf Kohle mit Hülfe des Löthrohres müssen sie zuerst unter Funkensprühen schmelzen und endlich ein reines Silberkorn zurücklassen. Die wässerige Lösung darf, nach vollständiger Ausfällung des Silbers mittelst Salzsäure, filtrirt und dann abgedampft, keinen Rückstand ausgeben.

Es werde in einem geschwärzten, gut verstopften Gefässe vorsichtig aufbewahrt.

Das Motiv, welches die Verf. der Ph. Germanica veranlasste, dieses in seiner Constitution dem Höllenstein gleiche Salz aufzunehmen, scheint nur ein formelles gewesen zu sein, und zwar behufs Fassung der Vorschrift zur Darstellung des salpeterhaltigen Höllensteins *(Argentum nitricum cum Kali nitrico)*. Bisher war es Gebrauch, bei Bereitung einer Arznei in Stelle des *Argentum nitricum cryst.*, wenn dieses nicht zur Hand war, Höllenstein zu verwenden.

Ueber die Darstellung des reinen Silbernitrats findet man die nöthigen Angaben im folgenden Artikel. Die Ueberführung einer reinen Silbernitratlösung in schöne Krystalle ist nicht schwierig, vorausgesetzt dass die Lösung völlig neutral ist und sie langsam an einem staubfreien Orte abdunstet. Wird völlig reines Silber mit reiner chlorfreier Salpetersäure behandelt, so erfolgt eine klare farblose Lösung, welche man, um sie von freier oder überschüssiger Salpetersäure zu befreien, in einem porzellanenen Kasserol oder einer solchen Schale im Sandbade unter Umrühren mit einem Glasstabe zur völligen Trockne bringt, bis zum Schmelzen erhitzt, dann halb erkaltet mit einer $\frac{2}{3}$ fachen Menge destill. Wassers übergiesst und löst und nun (in flacher Schale) an einen staubfreien, 30—40° warmen Ort stellt, damit das Wasser allmälig verdampfen kann. Nach mehreren Tagen, nachdem man einige Male eine etwa gebildete Krystallisationshaut sanft bei Seite geschoben hat, findet man einen Rückstand in Gestalt trockner tafelförmiger Krystalle. Eine hauptsächliche Sorge des Arbeiters ist es, die Silberlösung und das Silbersalz vor Staub und Schmutz zu bewahren.

Eigenschaften des kryst. Silbernitrats. Das krystallisirte Silbernitrat bildet geruch- und farblose, ätzend und unangenehm metallisch schmeckende, durchsichtige, tafelförmige, zuweilen blättrige Krystalle, dem zwei- und zweigliedrigen oder rhombischen Krystallsysteme angehörend, meist mit Combinationen eines Rhombenoktaëders (o) und eines rhombischen Prismas (p) mit der Endfläche (e), welche letztere die tafelförmige Gestalt bedingt. Die Krystalle sind in gleichviel kaltem Wasser, etwas schwerer in Weingeist und in Aether löslich, damit eine farblose klare neutrale Lösung gebend. Mit Aetzammon geben sie eine total farblose und klare Lösung. Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre schmelzen sie leicht, stossen dann unter Funkensprühen gelbe Dämpfe aus und zuletzt hinterbleibt ein netzartiger, metallisch glänzender Ueberzug, welcher bei stärkerer Erhitzung zu einem Silberkorne zusammenfliesst.



$Ag\,O.NO^5$

Prüfung. Die Prüfung auf Reinheit geschieht in derselben Weise, wie unter *Argentum nitricum fusum* angegeben ist.

Aufbewahrung. Krystallisirtes Silbernitrat verändert sich im Lichte nicht, wenn es vor Berührung mit organischen Substanzen, Staub etc. geschützt ist. Ammoniakalische und schwefelwasserstoffhaltige Luft sind sorgsam davon abzuhalten. Man bewahre daher das Salz in gut mit Glasstopfen geschlossenen und mit Papier dicht tectirten Glasgefässen auf.

Argentum nitricum fusum.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Geschmolzenes Silbernitrat. Höllenstein. Lapis infernalis. *Nitrate (azotate) d'argent fondu. Pierre infernale. Nitrate of silver in rods.*

Es sei weiss oder grauweisslich, fest, auf dem Bruche strahlig, auch sei es in zehn Theilen Weingeist vollständig, in Salmiakgeist völlig farblos löslich und von der chemischen Beschaffenheit des krystallisirten Silbernitrats.

Man bewahre es in einem geschwärzten Glase vorsichtig auf.

Geschichtliches.

Die Darstellung einer Silbernitratlösung scheint schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein, denn man hat auf den Zeugen, womit Mumien umhüllt sind, Schriftzeichen angetroffen, welche unverkennbar mit Silberlösung gemacht wurden. Der Arabische Chemiker GEBER (im 8. Jahrh.) kannte bereits den krystallisirten Silbersalpeter, das geschmolzene Silbernitrat jedoch wird als Höllenstein zuerst gegen Ende des 16. Jahrh. von ANGELUS SILA aus Vicenza erwähnt.

Darstellung reinen Silbernitrats.

Zur Darstellung des Höllensteins oder des geschmolzenen Silbernitrats wendet man nie krystallisirtes Silbersalz an, vielmehr geht derselben die Darstellung einer reinen Silbernitratlösung aus Silbermetall und Salpetersäure voraus, welche Silberlösung zunächst zur Trockne eingedampft wird. Das trockne Salz wird dann bei stärkerer Hitze geschmolzen und in Bacillenformen ausgegossen. Das Abdampfen und Eintrocknen der Silberlösungen, das Schmelzen des Silbernitrats und das Ausgiessen in die Stabformen muss in staubfreien Räumen vorgenommen werden. Es ist jeder Staub aus organischen Stoffen fern zu halten; im anderen Falle gewinnt man einen grauen oder auch einen weissen, aber bald grau werdenden Höllenstein.

Eine reine Silbernitratlösung lässt sich in verschiedener Weise darstellen, je nachdem man reines oder mit Kupfer oder mit anderen Metallen legirtes Silber zu verwenden hat.

1) Darstellung der Silbernitratlösung aus völlig reinem Silber. Dieses ist auf chemischem Wege reducirtes (vergl. S. 315), Feinsilber enthält bis zu 10 Proc. Kupfer, Brandsilber ist nicht völlig reines Silber und enthält circa 0,1 Proc. fremde Metalle. In einen gläsernen Kolben oder besser in ein geräumiges Porcellankasserol giebt man das reine durch Reduction gewonnene Silbermetall und übergiesst es mit der nöthigen Menge offic. reiner Salpetersäure. Das Gefäss muss einen Rauminhalt haben, dass es von Silber und Säure höchstens zu $^1/_3$ angefüllt ist, damit bei etwa zu sehr vermehrter Erwärmung und daraus erfolgender starker Gasentwickelung einem Uebersteigen der Flüssigkeit über den Rand des Gefässes vorgebeugt ist. Das aus der Zersetzung der Salpetersäure entwickelte Stickoxyd entweicht mit einiger Heftigkeit und reisst kleine Tröpfchen der Silberlösung mit sich, so dass sich die Umgebung des Gefässes mit Tröpfchen Silberlösung dicht durchfeuchtet, also ein nicht unbedeutender Verlust die Folge ist. Letzterem beugt man vor, wenn man das Kasserol mit einer porcellanenen Abdampfschale oder einem abgesprengten Kolbenboden bedeckt, an welchem die Tröpfchen sich sammeln, zusammenfliessen und dann in die Mutterflüssigkeit zurückfliessen können.

Das auf chemischem Wege ausgeschiedene, fein zertheilte Silber löst sich leicht in einer Salpetersäure von 25—26 Proc. Säureanhydridgehalt und erfordert erst nach einiger Zeit der Einwirkung gelinde Erwärmung bis zu 40—50° C., um den Auflösungsakt zu vervollständigen. Granulirtes Silber oder in Stücken macht alsbald eine Erwärmung bis zu 40° C. nöthig, welche gegen das Ende der Operation bis auf 60—70° gesteigert werden muss.

Auf 10 Theile Silber genügen zur Lösung 26 Th. reiner Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. oder mit 25,71 Proc. Salpetersäureanhydridgehalt oder (nach Angabe der Pharmakopöe) einer Salpetersäure mit 30 Proc. Salpetersäurehydratgehalt. 3 Aeq. Silber erfordern 4 Aeq. Salpetersäure, von welcher 1 Aequivalent 3 Aeq. Sauerstoff an das Silber abtritt, dieses in Silberoxyd verwandelnd, und dann als Stickoxyd (NO^2) gasförmig entweicht.

$$\underbrace{\overset{3\,Ag}{3 \times 108}}_{324} \quad \underbrace{\overset{4\,NO^5}{4 \times 54}}_{216} = \overset{\text{Silber}}{10\ \text{Th.}} : \overset{\text{Salpetersäureanhydrid}}{x\ (= 6{,}67)\ \text{Th.}}$$

Da die officinelle Salpetersäure 25,71 Proc. Säureanhydrid enthält, so sind jene 6,67 Th. Anhydrid in 25,9 Th. desselben enthalten (denn 25,71 : 100 = 6,67 : 25,9). Da mit dem Stickoxyd auch stets etwas Salpetersäure entweicht, so wird eine Vermehrung dieser 25,9 Th. bis auf 26,5 Th. eine Nothwendigkeit, wenn die völlige Lösung von 10 Th. Silber beabsichtigt ist. Mit Kupfer legirtes Silber gebraucht zu seiner Lösung dem Kupfergehalt entsprechend etwas weniger Säure.

Vorgang bei Auflösung des Silbers in Salpetersäure.

Der chemische Process, welcher bei Lösung des Silbers in Salpetersäure stattfindet, ist folgender: Wirken 4 Aeq. Salpetersäure (NO^5) auf 3 Aeq. Silbermetall ein, so giebt 1 Aeq. Salpetersäure 3 Aeq. Sauerstoff an das Silber ab und verwandelt dieses in Silberoxyd (AgO), welches sich mit den übrigen 3 Aeq. Salpetersäure zu drei Aeq. salpetersaurem Silberoxyd oder Silbernitrat verbindet. Stickoxyd (NO^2) entweicht gasförmig.

$$\underset{\text{Silber}}{3\,Ag} \text{ und } \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,NO^5} \text{ geben } \underset{\text{salpeters. Silberoxyd}}{3\,(AgO, NO^5)} \text{ und } \underset{\text{Stickoxyd}}{NO^2}.$$

Das Stickoxyd nimmt aus der atmosphärischen Luft, sobald es mit dieser in Berührung kommt, 2 Aeq. Sauerstoff begierig auf und bildet Untersalpetersäure (NO^4), welche sich in Gestalt rothbrauner Dämpfe dem Auge bemerklich macht.

Die moderne Chemie erklärt sich diese chemischen Vorgänge durch folgende Schemata:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\} O\right)} \text{ u. } \underset{\text{Silber}}{3\left(\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}\right)} \text{ geb. } \underset{\text{Silbernitrat}}{6\left(\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\Big\} O\right)} \text{ u. } \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} \text{ u. } \underset{\text{Wasser}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)}.$$

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} \text{ und } \underset{\text{Sauerstoff}}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}} \text{ geben } \underset{\text{Untersalpetersäure}}{2\,NO_2}$$

Es stellt sich noch die Frage: warum lässt man nicht alsbald eine concentrirte Salpetersäure oder das einfache Säurehydrat auf das Silber einwirken, um schneller zum Ziele zu gelangen? Eine solche concentrirte Säure lässt nach einigen Augenblicken der Einwirkung das Silber intakt, oder mit anderen Worten: sie macht das Silber *passiv* und selbst beim Erhitzen findet nur spärliche Lösung statt.

Die Lösung des Silbers in Salpetersäure wird im Sandbade zur Trockne eingedampft, um Wasser und einen geringen Rest überschüssiger Salpetersäure zu beseitigen. Da hierbei die Flüssigkeit, sobald sie eine gewisse Concentration erlangt hat, ein Salzhäutchen ansetzt, welches die Verdampfung erschwert, so muss man gegen das Ende der Operation anhaltend mit einem Glasstabe umrühren. Die freie Salpetersäure ist beseitigt, wenn die Erhitzung endlich noch bis zum Schmelzen der Salzmasse, was ungefähr bei 200° eintritt, vermehrt wird. Die auf diese Weise gewonnene Salzmasse ist von der Beschaffenheit, dass sie ohne Weiteres geschmolzen und in die Höllensteinformen ausgegossen werden kann. 10 Th. Silber geben höchstens 15,6 Th. Salzmasse (nach der stöchiometrischen Berechnung 15,74 Th.) aus. Ein kleiner Theil geht trotz aller Vorsicht verloren.

Es ist daran zu erinnern, dass das Aufathmen der Untersalpetersäuredämpfe den Lungen sehr gefährlich werden kann und man diesen Dämpfen einen Abzug in einen Schornstein verschaffen soll. Ist letzteres nicht möglich zu machen, so arbeite man entweder bei offenen Thüren und Fenstern oder unter freiem Himmel.

2) Die Darstellung der reinen Silberlösung aus mit Kupfer und anderen Metallen legirtem Silber kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden. Die erstere und ältere für Silber mit mehr als 10 Proc. Kupfergehalt besteht darin, das legirte Silber mit Salpetersäure in derselben Weise zu behandeln, wie oben vom reinen Silber angegeben ist, die Lösung zunächst, wie sie ist, zur Trockne einzudampfen, den Salzrückstand dann aber zu schmelzen und so lange im geschmolzenen Zustande zu erhalten, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe in destillirtem Wasser gelöst und filtrirt auf Zusatz überschüssigen Aetzammons nicht mehr blau gefärbt wird, sondern farblos bleibt.*) Das Kupfernitrat lässt nämlich bei einer Hitze von ungefähr 220° C. seine Salpetersäure frei, während das Silbernitrat zu demselben Vorgange eine Hitze von mehr als 250° erfordert. Das seiner Säure baar gewordene Kupfernitrat bildet schwarzes Kupferoxyd, wesshalb die Salzmasse auch eine schwarze Farbe zeigt. Die schwarze Salzmasse wird in annähernd der doppelten Menge destill. Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrum mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Trockne abgedampft, geschmolzen und zu Bacillen ausgegossen. Das im Filtrum verbliebene Kupferoxyd enthält gewöhnlich kleine Mengen Silbermetall, weil in Folge der andauernden Schmelzhitze stets etwas Silbernitrat in Mitleidenschaft gezogen und reducirt wird. Anderer Seits ist diese Schmelzhitze Ursache der Bildung von Silbernitrit (salpetrigsaurem Silberoxyd), welches ein früheres Grauwerden des Höllensteins veranlasst. Durch Zusatz einer entsprechend kleinen Menge Salpetersäure, Eindampfen und Schmelzen der Salzmasse lässt sich das Nitrit beseitigen und in Nitrat verwandeln. Enthielt die Silberlegirung neben Kupfer auch kleine Mengen Wismuth, wie dies nicht eben etwas seltenes ist, so wird der Höllenstein, nach vorstehender Methode dargestellt, von Wismuthnitrat nicht frei sein. Sowohl in diesem Falle, als auch dann, wenn man die Schmelzung der Salzmasse behufs Zersetzung des Kupfernitrats nicht hinreichend lange unterhalten hatte, also noch kleine Mengen Kupfernitrat intakt verblieben, so vervollständigt man die Reinigung der Silberlösung nach der folgenden Methode.

Silberlegirungen mit 10 Proc. und weniger Kupfer, so wie mit kleinen Mengen Wismuth, löst man in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, vermischt den Salzrückstand mit trocknem Silbercarbonat (kohlensaurem Silberoxyd) und erhitzt bis zum Schmelzen. Das Silberoxyd des Carbonats scheidet hierbei das Kupferoxyd und Wismuthoxyd vollständig (Bleioxyd jedoch unvollständig) aus der salpetersauren Verbindung ab.

Salpetersaures Kupferoxyd		kohlensaures Silberoxyd		Kupferoxyd		salpetersaures Silberoxyd		Kohlensäure
CuO, NO^5	und	AgO, CO^2	geben	CuO	und	AgO, NO^5	und	CO^2

Auf 1 Aeq. Kupfer oder Wismuth ist also 1 Aeq. Silbercarbonat erforderlich. Ein Beispiel aus der Praxis wird diesen Sachverhalt besser übersehen lassen. Die Vereinsthaler enthalten in 100 Gewichtstheilen 10 Gewichtstheile Kupfer, 16 Vereinsthaler werden, wie oben S. 318 angegeben ist, in 760 Gm. reiner Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. gelöst, die Lösung in einem Porcellankasserol im Sandbade zur Trockne (zuletzt unter Umrühren mit einem Glasstabe) eingedampft und mit dem noch feuchten oder getrockneten Silbercarbonat, welches man in folgender Weise aus 6 Vereinsthalern dargestellt hat, gemischt. Man

*) Einfacher und ökonomischer ist die Probe auf Kupfer, mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Silberlösung auf eine weisse Porcellanfläche zu geben und dann einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung dazu zu mischen. Die geringste Spur Kupfer ergiebt sich aus einer dunkelbraunrothen Färbung der Mischung. Bei reinem Silbernitrat ist die Mischung milchig gelblich weis.

löst 6 Vereinsthaler in 300 Gm. Salpetersäure und fällt die Lösung, nachdem sie mit einem doppelten Volum heissem destill. Wasser verdünnt ist, mit einer filtrirten heissen Lösung von 200 Gm. krystall. reinem Natroncarbonat in der 4fachen Menge destill. Wasser, oder mit soviel dieser Lösung, als dadurch ein Niederschlag entsteht, und stellt das Gemisch eine Stunde an einen heissen Ort. Der abgesetzte gelbliche Niederschlag ist Silbercarbonat. Man bringt ihn in ein doppeltes Filter und wäscht ihn so lange mit Kohlensäure-freiem destill. Wasser aus, bis ein ablaufender Tropfen beim Verdampfen in einem Uhrgläschen keinen merklichen Salzrückstand hinterlässt, oder bis das Abtropfende aufhört, eine alkalische Reaction zu zeigen. (Da Silbercarbonat etwas in Wasser löslich ist, so hebt man die Waschwässer auf.)

Die Mischung des eingetrockneten Silbernitrats mit dem Silbercarbonat, womit ein porzellanenes Kasserol höchstens zur Hälfte angefüllt ist, wird nun über freiem Feuer oder im Sandbade erhitzt, bis sie völlig ausgetrocknet und dann geschmolzen ist. Die schwarze Salzmasse wird nach dem halben Erkalten in circa 1300 Grm. heissem destill. Wasser gelöst, filtrirt, das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, die klare farblose Silberlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt (um etwa gelöstes Silbercarbonat in Nitrat zu verwandeln), zur Trockne gebracht, geschmolzen und in die Formen ausgegossen.

Derselbe Zweck wird auch erreicht, wenn man die gesättigte und wenig überschüssige Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung mit dem Silbercarbonat gemischt, einmal aufkocht, hierauf eine Stunde digerirt und dann filtrirt. In allen Fällen ist immer ein kleiner Silbercarbonatüberschuss erforderlich, es muss aber alsdann die filtrirte kupferfreie Silberlösung wegen kleiner Mengen gelösten Silbercarbonats mit einigen Tropfen Salpetersäure neutral gemacht werden.

Die Stelle des Silbercarbonats versieht auch Silberoxyd, welches die Ph. Borussica ed. VII. vorschrieb. Nach Vorschrift dieser Pharmakopöe werden drei Th. gekörntes Feinsilber in einem Kolben in acht Th. Salpetersäure gelöst, im Dampfbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand in der doppelten Menge destillirtem Wasser gelöst und filtrirt. Den 30. Theil der Lösung fällt man mit Aetznatronflüssigkeit, wäscht den dadurch entstandenen Niederschlag gehörig aus und setzt von demselben allmälig und unter Digeriren der übrigen Silberlösung solange hinzu, bis eine filtrirte Probe derselben auf Zusatz von Aetzammonflüssigkeit nicht mehr blau gefärbt wird. Dann wird die Lösung filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Salzrückstand in einem porcellanenen Gefäss geschmolzen und die geschmolzene Masse in eine Höllensteinform eingegossen.

Diese Vorschrift auf Feinsilber bezogen hat man dahin abzuändern, dass man das eingetrocknete kupferhaltige Silbernitrat in der dreifachen Menge Wasser löst, da die Abscheidung des Kupferoxyds dann leichter von Statten geht, und dass man statt des 30sten Theiles der Lösung mindestens den 28. Th. mit Natronlauge ausfällt, weil Feinsilber 1 Proc. Kupfer enthält. 30 Th. Feinsilber enthalten also 0,3 Th. Kupfer; da ferner 0,3 Th. Kupfer als Oxyd zu ihrer Abscheidung das Oxyd von mindestens 1,02 Th. Silber erfordern:

$$\begin{array}{ccccccc} Cu & & Ag & & \text{Kupfer} & & \text{Silber} \\ 31{,}7 & : & 108 & = & 0{,}3 & : & x\,(=1{,}02), \end{array}$$

so ist der 30. Theil der Lösung zu gering bemessen. Sicherer ist ein Ueberschuss Silberoxyd. Letzterer ist sogar nothwendig, weil die nur eingetrocknete Lösung des Silbers noch freie Salpetersäure enthält, welche nicht ermangelt, einen Theil Silberoxyds in Anspruch zu nehmen.*)

*) Es wird gewiss nicht überflüssig sein, wenn ich den unerfahrenen Arbeiter darauf aufmerksam mache, dass, wenn man Silberoxyd aus seiner Lösung mittelst eines fixen Alkalis fällt und gleichzeitig

3) Darstellung von Silbernitrat aus einer Silberlegirung mit mehr als 10 Proc. Kupfergehalt, wie z. B. aus alten Scheidemünzen. Hier sucht man möglichst eine Silberlösung mit wenig Kupfergehalt zu erlangen und verfährt dann mit dieser Lösung nach einer der vorher angegebenen Methoden, oder besser unter Combination der Methoden 1 u. 2. Wenn man alte Silbermünzen, welche nothwendig vorher mit heisser Lauge oder Natroncarbonatlösung von Schmutz und Fett gereinigt sind, mit einer geringeren Menge Salpetersäure übergiesst, so lösen sich anfangs Silber und Kupfer zugleich auf, ist aber die Auflösungskraft der Salpetersäure erschöpft, so wirkt die Salpetersäure des gebildeten Silbernitrats in der Wärme auf das noch vorhandene Kupfermetall und Silbermetall wird abgeschieden. Es lässt sich nöthigenfalls durch Hinzuthun noch einiger Scheidemünzen eine Lösung erreichen, welche nur Kupfernitrat enthält. Diese Operation erfordert nur eine längere Digestion, sie gewährt aber den Vortheil, einen Silberrückstand zu sammeln, welcher statt 20 Procent vielleicht nur 5 Procent Kupfer enthält. Man übergiesst 10 Th. gereinigter Scheidemünzen mit 10 Th. Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. und stellt an einem lauwarmen Orte bei Seite. Kupferreiches Silber wird heftiger als kupferarmes Silber von der Salpetersäure angegriffen. Nach einem Tage versucht man gelinde Digestionswärme. Wenn am dritten Tage ein Tropfen der Lösung mit destill. Wasser verdünnt und filtrirt mit Salzsäure eine Trübung giebt, wirft man 1—2 Th. Scheidemünzensilber dazu und digerirt einen Tag weiter, was man wiederholt, bis sich die Lösung silberfrei erweist. Die Kupferlösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser decanthirt und abfiltrirt und der Rückstand aufs Neue mit 15—16 Th. oder der genügenden Menge Salpetersäure übergossen und in Lösung gebracht, bis zur Trockne eingedampft, geschmolzen und nach der Methode 1 oder 2 weiter behandelt. Enthält das Silber der Scheidemünzen Blei, so wird sich dieses Metall auch in der salpetersauren Lösung finden. In diesem Falle löst man das geschmolzene Nitrat in einer circa 4fachen Menge destill. Wasser und setzt der vom Kupferoxyd durch Filtration befreiten Lösung genau abzumessende kleine Mengen Silbersulfat hinzu, schüttelt öfter um und prüft nach Verlauf einiger Stunden, ob noch ein Zusatz von Silbersulfat nöthig ist. Wenigstens bis auf eine kleine Spur lässt sich das Blei auf diese Weise beseitigen. Sicherer verfährt man aber nach der Methode 4.

4) Aus bleihaltigem Silber, Bruchsilber und geniethetem Silber lässt sich direct kaum ein reines Silbernitrat darstellen. Solches Silber löst man in Salpetersäure, fällt aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung das Silber als Chlorid, welches man nach irgend einer der S. 315 angegebenen Methoden reducirt und zur Darstellung des reinen Silbernitrats geschickt macht.

Abfälle aus der Silbernitratdarstellung. Alle Filter, durch welche Silberlösung gegossen wurde, werden gesammelt, getrocknet und eingeäschert, die Aschentheile in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber als Chlorsilber ausgefällt. Die Kupferoxydniederschläge und Bodensätze digerirt man in verdünnter roher Salzsäure, welche das Kupferoxyd löst und das darin noch vorhandene Silber als Chlorsilber ungelöst lässt. Man kann auch die Kupferoxydniederschläge in verdünnter Schwefelsäure lösen und aus dieser Lösung das Silber mittelst Salzsäure, einen Ueberschuss derselben soviel als möglich vermeidend, als Chlorsilber ausfällen und die Kupfer-

---

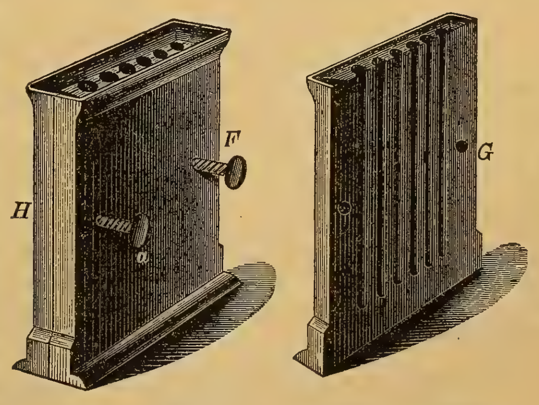
Ammonsalze gegenwärtig sind, Stickstoffsilber (3AgO und H^3N geben Ag^3N und 3HO), das bekannte BERTHOLLET'sche Knallsilber, zugleich gefällt wird. Diese Verbindung explodirt mit furchtbarer Heftigkeit auch feucht. Man fälle also Silberoxyd (aus Vorsicht auch selbst das kohlensaure Silberoxyd) nicht bei Gegenwart von Ammonsalzen.

lösung auf reinen Kupfervitriol verarbeiten. Die Fällungsflüssigkeiten und Waschwässer aus der Darstellung des Silbercarbonats werden direct mit Salzsäure sauer gemacht, um das vorhandene Silber als Chlorid auszufällen. Die hier und dort gesammelten Silberchloridmengen werden vereinigt, gut ausgewaschen und noch feucht auf eine oder die andere Weise alsbald reducirt, abgewaschen und getrocknet als reducirtes Silber zur nächsten Silbernitratdarstellung aufbewahrt. Es darf bei dieser Operation nichts verloren gehen, da jeder kleine Posten einen Geldwerth repräsentirt.

Zu beachten hat man ferner, jedes Filter, durch welches man Silberlösung filtriren will, an seinem oberen Rande mit Hilfe einer Spritzflasche mit destill. Wasser stark anzufeuchten, um damit hier ein Anhäufen und Abtrocknen der Silberlösung möglichst zu verhindern.

Das Schmelzen und Ausgiessen des Silbernitrats in die Höllensteinformen.

Mit dem auf die eine oder die andere Weise dargestellten, durch Eintrocknen der Lösung gewonnenen Silbernitrate beschickt man ein reines, nicht zu grosses porcellanenes Kasserol mit Ausguss ungefähr bis zur Hälfte seines Rauminhaltes, stellt das Kasserol, mit einem porcellanenen Deckel geschlossen, auf den Ring einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, und erwärmt allmählig, zunächst mit kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht (bei ungefähr 200° C.). Es ist eine langsame und gemässigte Erhitzung nothwendig, um eben nur die Schmelztemperatur zu gewinnen. Bei 250° wird schon der Zusammenhang zwischen Silberoxyd und Salpetersäure gelockert; unter Sauerstoffentwickelung bildet sich zuerst salpetrigsaures Silberoxyd (Silbernitrit), das sich bei weiterer Erhitzung unter Abscheidung von metallischem Silber vollständig zersetzt. Auch bei einer kleinen einfachen Weingeistflamme erreicht man, wenn auch etwas langsamer, den Schmelzpunkt, ohne eine Ueberhitzung, die schnell eintritt, befürchten zu müssen. Sollte übrigens etwas metallisches Silber in Folge zu starker Erhitzung ausgeschieden sein, so giebt man vorsichtig 1—3 Tropfen starkconc. Salpetersäure hinzu, die es sogleich wieder löst. Die Menge Silbersalz, welche man zu einer Schmelzung verwendet, muss derjenigen Menge annähernd entsprechen, welche die Form zu fassen vermag. Im Anfange der Schmelzung pflegt die Masse etwas zu schäumen, indem noch anhängende Reste Wasser und Salpetersäure verdampfen. Durch Umrühren mit einem erwärmten Glasstabe kürzt man diesen Vorgang ab. Wenn nun die Salzmasse zu einer klaren farblosen, wie ein fettes Oel fliessenden Flüssigkeit geworden ist, erwärmt man noch etwas den Ausgusstheil des Kasserols und giesst die Masse in die zuvor erwärmte, mit Talksteinpulver ausgeriebene und schwach überstäubte Höllensteinform. Eine solche (H) besteht aus Eisen, Stahl, Serpentin, oder besser aus Glas. Sie ist aus zwei Hälften (G) zusammengesetzt, die durch Verschraubung an einander gepasst 6—8—12 unterhalb geschlossene Kanäle bilden. Nachdem die Form gelind erwärmt ist, werden die Kanäle mit trocknem Talksteinpulver und Watte ausge-



Höllensteinform. Eine Hälfte der Höllensteinform.

rieben, die Hälften aneinandergeschraubt und an einen trocknen, gut warmen Ort gestellt. Die Wärme der Form mag ungefähr 40—50° betragen. Ist die Form kalt und man giesst die flüssige Salzmasse hinein, so erstarrt letztere schon auf dem halben Wege in den Kanälen und diese füllen sich unvollständig. Nach dem Eingiessen lässt man die Form völlig erkalten, was in 1—2 Stunden geschehen sein wird, schraubt die Hälften von einander und stösst mit Hülfe eines Glasrohrstückchens die Salzstäbe aus den Kanalrinnen sanft auf einen Teller. Die dicken Köpfe von den Stäben schlägt man mit einem porcellanenen Mörserpistill ab, um sie mit dem im Kasserol hängenden oder übrig gebliebenen Silbersalz wieder zu schmelzen und zu Stangen zu formen. Ein Berühren der Stangen mit den Fingern, Papier, Handschuhen, das Auffallen von Staub muss sorgsam vermieden werden, wenn man einen Höllenstein gewinnen will, welcher nicht grau werden soll, man fasst die Stangen mit einer Pincette und bringt sie sofort in die trocknen und innen von allem Staube gereinigten Standgefässe, nach Vorschrift der Pharmakopöe sogar in geschwärzte Gefässe.

Ausbeute.

Man kann annehmen, bei vorsichtiger Arbeit aus 10 Th. Silber sicher 15,5 Th. Silbernitrat zu gewinnen. Aus 20 Vereinsthalern, welche 333,3 Gm. reines Silber enthalten und welche 367—370 Gm. wiegen, gewinnt man bei sorgsamer Arbeit 500 Gm. oder 1 Zollpfund Höllenstein und aus den Rückständen, Filtern etc. nach circa 15—16 Gm. Silberchlorid. Die Rechnung der Darstellung würde ungefähr lauten:

Silber	60,0	Mark.
Salpetersäure, 1 Kilogm. . (selbstbereitete)	0,6	„
reine Soda	0,1	„
destill. Wasser	0,1	„
Filter, Gefässe, Form . .	0,2	„
Weingeistflamme, Digestion	0,3	„
Arbeit	5,0	„
500 Gm. Höllenstein . .	66,3	Mark.

Für 500 Gm. Höllenstein bezahlt man im Handel aber 66 Mark. Die Darstellung im pharmac. Laboratorium ist also nur dann lohnend, wenn man altes Silber billig acquirirt hat oder angesammelte Silberniederschläge verwerthen will, oder wenn man grössere Mengen Höllenstein darstellt und entsprechend den Preis der Arbeit niedriger notiren kann.

Silberflecken an den Händen und der Wäsche.

Bei aller Vorsicht sind bei Darstellung des Silbernitrats Silberflecke an Händen und auch an der Kleidung nicht zu vermeiden. Einen Tag alte Silberflecke auf der Haut lassen sich durch Bereiben mit Cyankaliumlösung und Abwaschen leicht beseitigen. Diese Lösung kann nur bei Abwesenheit jeder wunden Hautstelle benutzt werden. Mit einem Glasstabe nimmt man ein Paar Tropfen der Lösung auf und überträgt dieselbe auf den Fleck, den man gleichzeitig mit dem Glasstabe reibt. Viele Tage alte Silberflecke betupft und bereibt man mit Kalihypermanganatlösung, eine Stunde später mit conc. Salzsäure und wäscht sie endlich mit Salmiakgeist ab. Man kann auch den Fleck mit verdünnter Jodtinktur bereiben und dann den Jodfleck mit concentrirter Natronhyposulfitlösung, zuletzt mit Salmiakgeist waschen. Aus Wäsche entfernt man Silberflecke leicht mit Cyankaliumlösung.

Eigenschaften des Höllensteins.

Der Höllenstein oder geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd stellt nicht hygroskopische, farblose oder wenig graufarbige, federkieldicke runde Cylinder

dar, auf dem Bruche mit krystallinischem concentrisch-strahligem Gefüge. Der Geschmack ist scharf metallisch bitter. Die Lösung reagirt nicht sauer, wie die der anderen Metallsalze. Er ist in gleichviel kaltem und dem halben Gewicht heissem Wasser löslich, auch in Weingeist und Aether. Auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt verhält er sich wie das krystallisirte Silbernitrat. Mit organischen Substanzen in Berührung wird er, besonders unter Einfluss des Lichtes, geschwärzt und auf seiner Aussenfläche grau. Die mit der Auflösung getränkten organischen Substanzen werden in Folge der Reduction des Silberoxyds grauviolettfarbig oder schwarz. Der graue Höllenstein wird von den Aerzten häufig dem weissen vorgezogen, weil er härter sein soll und sich besser zum Touchiren eignet.

Aufbewahrung.

Der weisse Höllenstein wird eben so wenig am Lichte grau wie das krystallisirte Silbernitrat, wenn er vor jeder Berührung mit organischen Stoffen und Staub bewahrt ist. Im anderen Falle wirken diese Substanzen reducirend und zwar etwas schneller bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht. Daher hat die Pharmakopöe die Aufbewahrung in geschwärzten Gläsern angeordnet. Gelbe oder braungelbe Gläser hätten denselben Zweck erreichen lassen, oder correcter würde die Pharmakopöe verfahren sein, wenn sie eine Aufbewahrung unter Abschluss des Tageslichtes angeordnet und dem Apotheker über die Weise dieses Abschlusses freien Willen gelassen hätte.

Prüfung des Höllensteins oder des Silbernitrats auf Reinheit.

Der Höllenstein soll ein reines Silbernitrat darstellen. Verunreinigt kann er sein mit Silberchlorid, Kupfernitrat, Wismuthnitrat, Bleinitrat. Verfälscht hat man ihn angetroffen mit Bleinitrat, Zinknitrat, Salpeter. Die Pharmakopöe giebt auf alle diese Verunreinigungen drei genügende Proben an. — 1) Die völlige Löslichkeit in Weingeist. Man löst circa 0,1 Gm. Höllenstein in 2 Tropfen destill. Wasser unter gelindem Erwärmen und versetzt mit 4—5 CC. absolutem Weingeist. Eine krystallinische Abscheidung, welche nach einigen Minuten nicht von selbst verschwindet, deutet auf K a l i s a l p e t e r, eine starke Opalisirung oder weisse Trübung auf C h l o r s i l b e r. Letzteres findet man häufig in einem solchen Höllenstein, welchen man aus unvollständig reducirtem Chlorsilber bereitet. Die Gegenwart der einen wie der anderen Verunreinigung ergiebt sich im Uebrigen aus dem nicht oder mangelhaft ausgeprägten concentrisch-strahligem Gefüge der Bruchfläche. — 2) Völlige, klare und farblose Lösung in Aetzammon (die k l a r e Lösung vergass die Pharmakopöe neben der Farblosigkeit zu betonen). Eine blaue Färbung zeigt K u p f e r an, eine weisse Trübung deutet auf W i s m u t h oder B l e i. — 3) Die wässerige Höllensteinlösung mit Salzsäure ausgefällt, muss ein Filtrat geben, welches beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt. Das Abdampfen ist wohl selbstverständlich in einem Porcellanschälchen über freier Weingeistflamme vorzunehmen, denn in einer Glasschale und im Wasserbade abgedampft findet man am Ende trotz aller Reinheit des Höllensteins oft einen Salzanflug. Dieser ist Ammonnitrat oder Chlorammonium. Das Ammon kann hier als Spur im Höllenstein vorhanden gewesen sein oder wurde während des Eindampfens von der freien Säure des Filtrats aus der atmosphärischen Luft angezogen. Zur Ausführung der Probe löst man 0,1 Gm. Höllenstein in 5 CC. destill. Wasser, versetzt mit 8—10 Tropfen reiner Salzsäure, verschliesst den Reagircylinder mit dem Finger und schüttelt recht heftig um. Dieses Schütteln bewirkt ein baldiges Klarabsetzen der Flüssigkeit, so dass man alsbald ein klares Filtrat erlangt. Das Filtrat wird, wie vorhin bemerkt, in einem porcellanenen Schälchen über freier Weingeistflamme eingedampft. Ein fixer Rückstand deutet

auf fremde Schwermetalle, wie Kupfer, Blei, Wismuth, Zink oder auf Kali oder Natron. — Wenn man die Probe 3 ausführt, so ist die Probe 2 überflüssig.

Anwendung. Innerlich giebt man das krystall. Silbernitrat oder den Höllenstein in Gaben von 0,005—0,03 Gm. gegen Nervenkrankheiten (Epilepsie, Krämpfe, Migräne, Neuralgien, Herzklopfen, Cardialgie), gegen Krankheiten des Darmkanals (Darm- und Magenblutungen, Brechruhr, asiatische Cholera, Dysenterie, Durchfälle, Darmentzündung etc.). Die physiologische Wirkung beruht in der Verbindung des Silberoxyds mit dem Eiweissstoff. Bei grossen Gaben verbindet es sich auch mit den Magenhäuten und wirkt corrodirend giftig. (Gegengift ist Kochsalz). Die Silberverbindungen erleiden zuletzt eine Reduction, Silber lagert sich in dem Parenchym aller Organe ab, und es wird die Haut (nach Verbrauch von 15—20 Gm.) unvertilgbar grau gefärbt. Aeusserlich wird Höllenstein als Adstringens und Causticum angewendet, indem er auch hier seine Verwandtschaft zu den Eiweisskörpern bethätigt, die Silberproteïnate werden aber als fremdartige Körper nicht mehr ernährt und als Krusten und Schorf abgeschieden. Die Wirkung des Höllensteins, Blutungen (nach Blutegelbissen) zu stillen und die Exsecretionen der Schleimhäute zu hemmen, beruht in seiner Verwandtschaft zu dem Eiweisstoff. Als Pinselwasser oder Verbandwasser auf Brandwunden dient eine Lösung von 0,5 in 50,0 destill. Wasser, zu Injectionen in die Harnröhre 0,3 in 75,0—150,0 Wasser, zu einem Klystir 0,1—0,3. Die stärkste Einzelndose giebt die Pharmakopöe zu 0,03, die stärkste Gesammtdose auf 1 Tag zu 0,2 an. Als Färbemittel für Haare wird er in Lösung und in Pomaden benutzt. In kleinen Mengen kann man im Handverkauf den Höllenstein als Aetzmittel mit Vorsicht unbedenklich abgeben.

Argentum nitricum cum Kali nitrico.

Salpeterhaltiger Höllenstein. Argentum nitrĭcum fusum mitigātum. Lapis infernālis nitrātus.

Nimm: Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd einen (1) Theil und salpetersaures Kali zwei (2) Theile. Unter Zusammenreiben werden sie gemischt, in einem porcellanenen Gefässe geschmolzen und in eine Stäbchenform gegossen.

Weisse, harte, auf dem Bruche kaum krystallinische Stäbchen. Hundert Theile in Wasser gelöst und mit einem starken Ueberschuss Salzsäure vermischt, sollen keine geringere Menge als siebenundzwanzig Theile gut ausgetrockneten Silberchlorids ausgeben.

Es werde in einem geschwärzten Gefässe vorsichtig aufbewahrt.

Dieses von Desmares in den Arzneischatz eingeführte Präparat, welches auch Barral'sche Stifte genannt wird, bildet harte, wenig zerbrechliche, 3—4 Mm. dicke, glatte, weisse oder etwas graue, auf dem Bruche kaum krystallinische oder mehr porcellanähnliche Stangen. Die Darstellung bietet keine Schwierigkeit. In einem Porcellanmörser mischt man 1 Th. Silbernitrat

und 2 Th. Kalisalpeter unter Zerreiben zu einem Pulver, welches man in einem porcellanenen Kasserol in derselben Weise wie das Silbernitrat bei Darstellung des Höllensteins schmelzt und in die Höllensteinform ausgiesst (vgl. S. 323). Enthielt der Kalisalpeter etwas Chlorkalium, so bildet sich auch Chlorsilber, was dazu beiträgt, die Stäbchen härter und fester, aber auch schneller grau zu machen.

Den salpeterhaltigen Höllenstein benutzt man als Aetzmittel in den Fällen, in welchen die Anwendung des reinen Höllensteins eine zu starke Reaction hervorrufen würde.

Die Prüfung erstreckt sich auf den von der Pharmakopöe normirten Silbernitratgehalt. 100 Th. des Präparats in Wasser gelöst und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, sollen mindestens 27 Th. trocknes Silberchlorid ausgeben. Die theoretisch berechnete Menge Silberchlorid sind 28,13 Th., denn

$$\begin{matrix} AgO,NO^5 & AgCl & & \\ 170 \; : & 143,5 & = 33,33 : & 28,13 \end{matrix}$$

Dieses Fällen, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages und Wägen ist umständlich und erfordert einen halben Tag. Einfacher ist folgende Methode der Gehaltsprüfung, bei welcher vorausgesetzt ist, dass der Silbernitratgehalt nie das vorgeschriebene Maass überschreitet. Man löst den 33,3 Proc. Silbernitrat haltenden salpetrisirten Höllenstein in destill. Wasser und zersetzt ihn mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes getrockneten sublimirten Salmiaks, schüttelt kräftig um und filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat muss noch eine weisse Silberchlorid-Trübung entstehen. Erfolgt keine Trübung, so enthält das Präparat zu wenig Silbernitrat. Die kleine Menge gepulverten Salmiaks, welche man zu dem Versuche gebraucht, ist schnell in einem Porzellanschälchen über der Weingeistflamme ausgetrocknet. Man löst z. B. 1,0 Gm. des salpetrisirten Höllensteins in einem geräumigen Probircylinder in 7—10 CC. destill. Wasser, setzt 0,1 Gm. getrockneten Salmiak dazu und schüttelt heftig um, damit sich die Flüssigkeit schnell klar absetzt, und filtrirt. Das Filtrat mit Salzsäure versetzt muss sich noch stark trüben. Hätte man ein Stück des Präparats von 2,1 Gm. Gewicht zur Probe genommen, so gehören dazu 0,21 Gm. Salmiak. Stöchiometrisch berechnet würden z. B. auf 2,1 Gm. des Präparats der Pharmakopöe 0,22 getrockneten Salmiaks erforderlich sein, um den ganzen Silbergehalt als Silberchlorid zu fällen, dagegen entsprechen 0,21 Gm. Salmiak der Forderung der Pharmakopöe, dass 100 Th. mindestens 27 Th. Silberchlorid ausgeben sollen.

Der salpetrisirte Höllenstein ist nicht hygroskopisch, wurde aber zu seiner Darstellung ein mit Natronsalpeter verunreinigter Kalisalpeter genommen, so zieht er soweit Feuchtigkeit an, dass er sich stets feucht anfühlt. Man bewahrt ihn wie den Höllenstein in wohlverstopften und nach Vorschrift der Pharmakopöe in geschwärzten Gläsern in der Reihe der Separanda auf. Während die Pharmakopöe auch einen mässig grauen Höllenstein zulässt, ist sie inconsequent genug, einen nur weissen salpetrisirten Höllenstein zu verlangen. Da der Kalisalpeter der Pharmakopöe nicht frei von Chlorkalium ist, so liegt es nahe, dass der salpetrisirte Höllenstein auch etwas Silberchlorid und damit einen Stoff enthält, welcher trotz sorgfältigen Lichtabschlusses nicht ermangelt, grau zu werden. Da ferner ein grau gewordener salpetrisirter Höllenstein in seiner Wirkung als Aetzmittel keine Einbusse erlitten hat, so müsste auch aus diesem Grunde das graue Präparat als dispensationsfähig angesehen werden. Wenn diese Erwägungen von den Verfassern der Pharmakopöe nicht gemacht wurden, so wäre die Entschuldigung vielleicht in der Hast und Eile zu suchen, womit man die Pharmakopöe berieth und redigirte.

Argilla.

Thon. Weisser Thon. Weisser Bolus. Bolus alba. Argīlla.
Bol blanc. White bole.

Eine zusammenhängende, zerreibliche, weissliche, abschmutzende, durchfeuchtet etwas zähe, im Wasser zerfallende, grössten Theils aus reiner Thonerde bestehende Erde.

Beim Aufgiessen von Salzsäure darf sie ganz und gar nicht aufbrausen, auch darf sie keinen Sand enthalten.

Der weisse Thon besteht in seiner Hauptmasse aus kieselsaurer Thonerde (Thonerdesilicat), enstanden aus der Verwitterung von Gesteinen, deren Grundlage Verbindungen von Silicaten des Kalis und der Kalkerde mit Silicaten der Thonerde bildeten. Durch Einfluss von Wasser und Kohlensäure wurden Alkali- oder Kalksilicat zersetzt und weggewaschen, das Thonerdesilicat blieb als Rest zurück. Durch Schlämmen von Sand und Gestein befreit, dann getrocknet, kommt er als weisse Thonerde oder weisser Bolus (*Bolus alba*) in den Handel. Sein Verbrauch in der Technik ist ein sehr bedeutender.

Die Charakteristik, welche die Pharmakopöe von dem weissen geschlämmten Thone giebt, ist eine befriedigende, jedoch befindet sie sich in einem grossen Irrthume, wenn sie ihn als zum grössten Theil aus reiner Thonerde bestehend ansieht, denn quantitativ waltet im Ganzen die Kieselerde vor, welche theils mit Thonerde ein Silicat bildet, theils im freien wasserhaltigen Zustande beigemischt ist.

Die Benennung Argilla ist unpassend, weil man darunter gemeinhin die reine Thonerde versteht, welche man aus Thonerdesalzen durch Alkalien abscheidet; anderer Seits beansprucht der gewöhnliche gelbe Töpferthon auch den Namen Argilla. Der richtige Name, welcher auch keine Verwechselung zulässt, ist *Bolus alba*.

Wesentlich ist die Forderung der Pharmakopöe, dass der weisse Thon nicht nur geschlämmt, sondern auch frei sein soll von kohlensauren Salzen der Erden, wie der Kalkerde, Magnesia, dass er also beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure keine Kohlensäure ausgeben darf. Der weisse Thon wird nämlich häufig als indifferentes Constituens von Pillen mit leicht zersetzbaren Metallsalzen, wie Silbernitrat, Quecksilbersublimat, benutzt. Die Gegenwart von jenen Carbonaten würde sofort eine Zersetzung dieser Metallsalze veranlassen. Erweist sich der weisse Thon mit Salzsäure aufbrausend, so macerirt man ihn in Wasser, welches mit circa 5 Proc. roher Salzsäure sauer gemacht ist und wäscht ihn dann durch Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen und Decanthation aus. Zuletzt lässt man ihn in einem leinenen Colatorium abtropfen und legt ihn in dasselbe Colatorium eingehüllt in den Trockenschrank. Getrocknet zerreibt man ihn und schlägt ihn durch ein mittelfeines Sieb.

Die Anwendung des weissen Thones als Arzneisubstanz ist eine seltene, meist wird er in Pulverform als Exsiccans bei nässenden Wunden, wunden Hautstellen*), zum Bestreuen erysipelatöser Entzündungen gebraucht. Man be-

---

*) In manchen Gegenden fordern die Landleute Bleiweiss, um dieses giftige Mittel als Streupulver bei Wundsein *(intertrigo)* der Kinder zu verwenden. Da eine Belehrung von diesen Leuten doch nur mit

nutzt ihn ferner, wie oben schon erwähnt ist, als ein indifferentes Constituens von Pillen (mit Argent. nitr., Hydrarg. bichlorat.). Im Laboratorium dient er zum Beschlagen der Retorten und als Kittmaterial, in der Oekonomie mit Wasser angerührt zum Ausziehen der Fettflecke aus Holz und Zeug.

Das Beschlagen einer Retorte geschieht dadurch, dass man dieselbe bis ungefähr gegen die Mitte des Schnabels an der äusseren Wandung mit einem frischen und sehr dünnen Brei aus Kreide und Wasserglas dünn überzieht. Nachdem dieser Ueberzug an einem heissen Orte vollständig erhärtet ist und sich beim gelinden Bereiben mit einem Tuche an keiner Stelle eine Abblätterung einstellt, so werden noch 3—4 Ueberzüge gemacht aus einer Mischung von Wasserglas, Töpferthon und etwas Kreide und zwar in der Art, dass der andere Ueberzug nur dann aufgetragen wird, wenn der vorhergehende vollständig erhärtet ist. Solchen beschlagenen Retorten lässt sich ohne Gefahr freies Feuer bieten, auch sind sie von guter Dauer. Blätterte der erste Ueberzug an einzelnen Stellen ab (weil diese Stellen fettig waren), so muss man dieselben mit Kreide trocken reiben und ausbessern.

Kitte zum Dichtmachen von Destillir- oder Gasentwickelungsapparaten mischt man nur aus Wasser und weissem Thon oder aus Wasser und einem Gemisch von 1 Th. Getreidemehl und 3 Th. gepulv. weissem Thon.

Asa foetida.

Stinkasant. Teufelsdreck. Gummi-resīna Asa foetĭda. *Ase fétide. Devil's dung. Stinking assa.*

Scorodosma foetidum Bunge. **Ferula Asa foetida** Linn.

Freie oder auch mehr oder weniger unter einander zusammenklebende Körner oder unregelmässige Massen, auf dem frischen Bruche weisslich, opalartig, fettglänzend, bald purpurroth, zuletzt schmutzig braun werdend, zwischen den Fingern kleberig werdend; von sehr unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und garstigem Geschmack. Mit Wasser gerieben geben sie eine graue Emulsion, in Weingeist sind sie nur zum Theil löslich. Schwärzliche, mit Steinen und anderen schmutzigen Stoffen gemischte Massen sind zu verwerfen.

Bei Frostwetter ist der Stinkasant zu pulvern und von den Unreinigkeiten mittelst eines Siebes zu reinigen.

Scorodosma foetidum Bunge.
Synon. *Ferula Asa foetida* Linn.
Ferula Persica Willd.
Fam. **Umbelliferae**. Sexualsyst. **Pentandria Digynia** Linn.

Dieses bis zu 2 Meter hohe Doldengewächs mit gelber Blüthe und starker fleischiger, von Milchsaft strotzender Wurzel wächst in den Steppen zwischen

---

Misstrauen zum Nachtheil des belehrenden aufgenommen wird, so wäre es zweckmässig, in Stelle des Bleiweisses eine Mischung aus 1 Th. Zinkoxyd und 2 Th. weissem Bolus zu dispensiren. Der Name dieser Mischung könnte *Pulvis exsiccans* sein. Reines Zinkoxyd wirkt zugleich erhitzend und macht den Kindern Schmerz.

dem Aralsee und dem Persischen Meerbusen. Der Stinkasant ist der an der Luft erhärtete Milchsaft, welcher aus künstlichen Einschnitten in die lebende Wurzel austropft. Der Milchsaft ist weiss, er färbt sich aber an der Luft eintrocknend allmälig an der äusseren Schicht röthlich, dann roth, rothviolett, zuletzt rothbraun. Im Handel unterscheidet man:

1. Stinkasant in Thränen oder Körnern, *Asa foetida in lacrymis s. in granis.* Er bildet unregelmässig rundliche, 1—3 Ctm. dicke, mehr oder weniger plattgedrückte, glatte, blassbräunliche, wachsglänzende, in der Kälte harte, in der Wärme erweichende Stücke, welche oft noch so weich sind, dass sie mehr oder weniger zusammenkleben. Auf dem Bruche sind sie milchweiss opalartig, glatt und nehmen auf der Bruchfläche an der Luft in kurzer Zeit eine violettröthliche, ins Gelbliche und Blassbräunliche übergehende Farbe an. Spec. Gew. 1,3. Obgleich diese Sorte ein schönes Ansehen hat und auch theuer ist, so zieht man die folgende stärker duftende für den medicinischen Gebrauch vor.

2. Stinkasant in Massen, *Asa foetida in massis amygdaloïdes*, in den Preiscouranten gewöhnlich mit No. I. bezeichnet. Er bildet formlose Klumpen, aus einer dunkleren, etwas schmierigen Masse, welche mehr oder weniger von homogenen, im Bruche milchweissen oder blass violettfarbigen Thränen oder Mandeln durchstreut ist, bestehend. Je reicher die Masse an diesen Mandeln ist, um so mehr wird sie geschätzt. Die frische weissliche Bruchfläche nimmt, ähnlich wie bei der vorhergehend erwähnten Sorte, an der Luft bald eine dunkel pfirsigblüthrothe Farbe an, die nach einigen Tagen ins Röthlichbraune übergeht. Anklebend oder beigemischt finden sich häufig Leinenstücke, Pflanzenreste, Haare, Sand.

3. Steiniger Stinkasant (*Asa foetida petraea*). Mit diesem Namen umfasst man alle schlechten und sandigen Sorten, welche sich nicht zum Arzneigebrauch verwenden lassen, aber für den gemeinen Mann zu sympathetischen Kuren von vielen für gut genug gehalten werden. Es giebt an gewissen Handelsorten eigene Laboratorien, wo die schmierigen Stinkasantsorten mit Gyps, Sand, Bolus zusammengeknetet und in den Handel gebracht werden. Da dieses Gummiharz in der Vieharznei ein schätzbares Mittel ist und nur in seltenen Fällen zu sympathetischen Kuren gebraucht wird, sollten die Apotheker diese schlechte Waare nie kaufen. Auf diese Weise würde der gedachte schmutzige Betrug von selbst aufhören.

Der Stinkasant besteht in 100 Th. aus circa 50 Harz (Ferulasäure), 20 Gummi, 6—10 Bassoringummi, 3—5 flüchtigem schwefelhaltigen Oel, 10—15 verschiedenen Salzen, Holzfaser, Feuchtigkeit etc. Das flüchtige Oel ist gelblich dünnflüssig und entwickelt bei längerem Stehen an der Luft oder bei starker Erhitzung Schwefelwasserstoff. Es hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das flüchtige Knoblauchöl. Seine hauptsächlichen Bestandtheile sind zwei Schweflungsstufen des Allyls oder eines dem Allyl verwandten Radicals.

Da der Stinkasant bei schlechter Aufbewahrung an Geruch verliert, dieser auch sehr anhaltend und anhaftend ist und im Allgemeinen nicht geliebt wird, so hebt man die ganze wie die gereinigte Waare in gut verschlossenen hölzernen, mit Blech ausgeschlagenen Kästen oder in starken Steintöpfen, wenn möglich entfernt von den anderen Medikamenten, an einem trocknen Orte auf. Behufs der Pulverung, sowie der Dispensation hält man mit *Asa foetida* signirte Siebe, Mörser, Waagschalen, Pillenmaschinen.

In Betreff der Pulverung gilt dasselbe, was oben unter *Ammoniacum*, Seite 225, gesagt ist. Da im Allgemeinen der Stinkasant weicher und auch etwas schmierig ist, so muss man das über die Horden gezogene Zeug mit einem flachen breiten Stück Kreide oder mit weissem Bolus bereiben. Das auszutrocknende Gummiharz wird entweder in kleinen Stücken oder, wenn es sehr

weich ist, in breit geklopften Stücken auf den Horden ausgebreitet. Der nicht getrocknete, bei Winterkälte gepulverte Stinkasant fliesst in wärmerer Jahreszeit wieder zu harten Massen zusammen.

Anwendung des Stinkasants.

Man wendet den gepulverten Stinkasant zu 0,3—1,0 Gm. als ein vorzügliches krampfstillendes, die peristaltische Bewegung anregendes Mittel bei nervösen und krampfhaften Leiden der Respirationsorgane, des Verdauungsapparates, des Herzens, bei Hysterie, Hypochondrie, auch als Emmenagogum, Vermifugum und Carminativum an. Aeusserlich wirkt er kräftiger als das Ammoniakgummiharz. Der Geruch wird von dem Hornvieh geliebt, und in den Ställen als Räuchermittel benutzt, vertreibt es schädliche Insekten. In Asien ist der Stinkasant ein beliebtes Arom in Speisen. Zu beachten ist, dass Pillenmassen aus Stinkasant durch einen geringen Zusatz von verdünntem Weingeist sehr verbessert werden, dass daraus bereitete und versilberte Pillen unansehnlich und schwarzfleckig werden. Mit Wasser lässt sich der Stinkasant leicht zu einer Emulsion anreiben. Der widrige Geruch und Geschmack wird durch wenige Tropfen Chloroform angenehm modificirt.

Das Wort *asa* ist hebräischen Ursprungs und bedeutet heilen. Die Deutsche, selbst noch von der Pharmakopöe recipirte Benennung Teufelsdreck sollte man aus Anstandsgefühl, sowie der religiösen Muckerei und dem Aberglauben zum Trotz der Vergessenheit überliefern.

Die Arabischen Aerzte des 13. Jahrhunderts wendeten den Stinkasant bereits als Arzneisubstanz an. Im 16. Jahrhundert wurde er über Venedig in den Europäischen Handel gebracht, jedoch war es erst der Deutsche Reisende Kaempfer gegen Ende des 17. Jahrhunderts, welcher über die Gewinnung und die Mutterpflanze des Stinkasants, von ihm *Asa foetida Disgunensis* genannt, Mittheilungen machte.

Atropinum.

Atropin. Atropīnum. Atropīna. Atropĭum. *Atropine. Atropia.*

Ein krystallinisches, gelblich weisses Pulver von eigenthümlichem Geschmack, alkalischer Reaction, in ungefähr dreihundert Theilen kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sowie in Weingeist löslich; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine farblose, nach einiger Zeit gelblich werdende Lösung, mit Salpetersäure eine gelbliche, zuletzt farblos werdende Lösung; auf Platinblech erhitzt stösst es einen weissen, eigenthümlich riechenden Rauch aus und verflüchtigt sich gänzlich. Eine sogar sehr verdünnte Atropinlösung erweitert die Pupille.

Man bewahre es sehr vorsichtig auf.

Atropinum sulfuricum.

Schwefelsaures Atropin. Atropinsulfat. Atropīnum sulfurĭcum.
Sulfate d'atropine. Sulphate of atropia.

Ein krystallinisches, weisses, bitter schmeckendes, neutrales Pulver, leicht in Wasser oder Weingeist löslich; ein Theil Atropin in tausend Theilen Wasser gelöst ist von bitterem, Uebelkeit erregendem Geschmack und erweitert die Pupille.

Beim Erhitzen auf Platinblech muss es sich unter Ausstossung weisser, stechend riechender Dämpfe zersetzen und völlig verflüchtigen. Im Ganzen gebe es die Reactionen des Atropins.

Man bewahre es sehr vorsichtig auf.

Geschichtliches. Das Atropin wurde im Jahre 1831 von MEIN und zwei Jahre darauf von GEIGER und HESSE in der Belladonna (*Atrŏpa Belladonna* LINN.) entdeckt. Die beiden letzteren schieden in demselben Jahre ein Alkaloid ans den Samen des Stechapfels (*Datūra Stramonĭum*, LINN.) ab und nannten es Daturin, welches aber von v. PLANTA dem Atropin identisch erkannt wurde.

Vorkommen. Das Atropin ist ein in allen Theilen der Belladonna und des Stechapfels vorkommendes Alkaloid, in der Belladonna an eine eigenthümliche Säure (Atropasäure) gebunden. Die Belladonnasamen enthalten es in reichlichster Menge und zwar bis zu 0,33 Proc., die Blätter bis zu 0,2, die Stengel und Wurzeln bis zu 0,05 Proc. Die Samen des Stechapfels enthalten es bis höchstens zu 0,26, die Stechapfelblätter kaum zu 0,08 Proc.

Darstellung des Atropins. Von den verschiedenen Methoden der Abscheidung des Atropins aus der Belladonna und seiner Darstellung ist die von RABOURDIN angegebene unstreitig die beste und ergiebigste, wenn es sich um die Darstellung aus dem Kraute der Belladonna handelt. Das frische, bei beginnender Blüthe gesammelte Kraut wird zerschnitten, zerquetscht und ausgepresst, der gesammelte Saft bis circa 80° behufs Coagulirung des Eiweisses erhitzt, dann erkaltet filtrirt und auf je 1 Liter mit 4,0 Gm. trocknem Aetzkali, in Wasser gelöst, und 30,0 Gm. Chloroform versetzt und durchschüttelt. Das mit grüner Farbe sich absetzende Chloroform wird abgeschieden, die wässrige Flüssigkeit nochmals mit einer geringeren Menge Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform mit Wasser geschüttelt und abgewaschen und aus einer Retorte im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und aus der schwefelsauren Lösung das Atropin durch Kalicarbonat ausgefällt. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Weingeist wird das Atropin gereinigt. Die Ausbeute beträgt 0,07—0,1 Proc. vom frischen Kraute.

Diese Bereitungsmethode auf Samen angewendet muss nothwendig modificirt werden. Das Pulver der Samen wird erst durch Digestion und dann auf dem Wege der Deplacirung mit Weingeist extrahirt, von der Colatur im Hager'schen Dunstsammler (also bei möglichst niedriger Temperatur, 40—50°) der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, das saure Filtrat erst mit Benzin ausgeschüttelt, hierauf mit Aetzkali alkalisch gemacht und

nun mit Chloroform geschüttelt. Die Ausbeute betrug bei einem Versuche 0,28 Proc.

Procter giebt folgende Vorschrift: 1000 Th. gepulverte Wurzel werden mit Weingeist genässt und im Verdrängungsapparat mit Weingeist extrahirt, bis das Filtrat 6000 Th. beträgt. Demselben setzt man 50 Th. gelöschten Kalk hinzu, macerirt unter Umschütteln 24 Stunden, nimmt die alkalische Reaction der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure weg, filtrirt und verdunstet bis auf 150 Th. Auf der syrupdicken Flüssigkeit schwimmt das fette Oel der Wurzel in Gestalt eines krystallinischen Ueberzuges. Man verdünnt den Syrup mit 200 Th. Wasser, filtrirt ihn durch ein vorher genässtes Filter und wäscht so lange nach, bis das Filtrat ungefähr 380—400 Th. beträgt. Das Filtrat schüttelt man mit 50 Th. Chloroform (worin sich das schwefelsaure Atropin nicht löst). Das Chloroform scheidet man ab, setzt der Flüssigkeit wiederum 75 Th. Chloroform, dann soviel Aetzkalilauge hinzu, bis eine alkalische Reaction hervortritt, und schüttelt wiederholt tüchtig um. Man lässt nun das mit Atropin beladene Chloroform absetzen, sondert es ab und überlässt es der freiwilligen Verdunstung. Das zurückbleibende Atropin wird schliesslich noch einmal in wasserfreiem Weingeist aufgelöst, mit Thierkohle geschüttelt und der Krystallisation überlassen. Ausbeute beträgt 0,3 Proc. der getrockneten Wurzel.

Das auf eine oder die andere Weise gesammelte Atropin sucht man in Krystalle zu verwandeln. Dies gelingt sehr schwer, so lange dem Atropin Wasser anhängt. Es ist daher wesentlich, das trockne Atropin in der 7—8fachen Menge heissem, möglichst wasserfreiem Weingeist zu lösen und diese Lösung in flachen Gefässen an einem völlig trocknen und kaum lauwarmen Orte langsam abdunsten zu lassen. Unter diesen Umständen lässt sich das Atropin in glänzende, gut ausgebildete nadelförmige Krystalle überführen. Aus wasserfreiem Weingeist, wie man solchen im Handel findet, krystallisirt es nicht, der langsam eingetrocknete Rückstand bildet dann zerrieben ein krystallinisches, meist scheinbar amorphes Pulver.

Eigenschaften des Atropins.

Das Atropin des Handels bildet gewöhnlich ein weisses grobes Pulver, selten farblose, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle. Die Pharmakopöe fordert nur ein gelblich-weisses Pulver, also ein Präparat, welches auf Reinheit keine besonderen Ansprüche macht. Wenn nun ein pedantischer Apothekenrevisor das rein weisse Präparat oder ein solches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirtes vorwirft, so bleibt dem Apotheker nichts weiter übrig, als aus der chemischen Fabrik ein Muster gelblich-weissen Atropins zu entnehmen und dieses Muster für Revisionszwecke aufzubewahren. Nun ist nicht selten, dass das käufliche Atropin, obgleich farblos gewonnen, sich mit der Zeit ganz oder theilweise blass bis dunkel violettroth färbt. Die Ursache dieser Färbung ist nicht gekannt, vielleicht ist ein Chromogen von alkaloidischer Beschaffenheit gegenwärtig, welches sich nur in einzelnen Theilen der Belladonna vorfindet. Ein solches violettfarbiges Atropin verbessert man in der Weise, dass man es zerrieben in einem porcellanenen Kasserol oder einem weiten Reagircylinder mit der 8—10-fachen Menge Aetzammon übergiesst und damit einige Augenblicke kocht. Nach dem Erkalten sammelt man das Atropin auf einem Filter und trocknet es an einem lauwarmen Orte.

Das reine Atropin ist geruchlos, aber von widrig bitterem scharfem anhaltendem Geschmack. Es ist löslich in 350 Th. kaltem, 60 Th. heissem Wasser, in 8—10 Th. Weingeist, 30—35 Th. Aether, 3 Th. Chloroform, 8—10 Th. fettem Oel, 40—50 Th. Benzol, kaum in Petroläther. In der wässrigen Lösung zersetzt sich das Atropin nach und nach. Bei 90° C. schmilzt es und weiter

erhitzt bis über 140° verflüchtigt es sich unter Aufblähen und Ausstossung eigenthümlich riechender weisser Dämpfe. Bei vorsichtiger Erhitzung lässt er sich sublimiren. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung verdampft ein geringes Theil mit den Wasserdämpfen. Die Lösung des Atropins reagirt deutlich alkalisch. Seine Salze krystallisiren schwierig. LIEBIG ermittelte zuerst die Zusammensetzung des Atropins und gab ihm die Formel $C^{34} H^{23} NO^{6}$ oder $C_{17} H_{23} NO_{3}$. PLANTA bestätigte dieselbe Formel auch für das Daturin und damit die Identität desselben mit dem Atropin. Die physiologische Wirkung des Daturins soll jedoch nach SCHROFF eine intensivere sein.

Luft und Feuchtigkeit wirken auf das Atropin verändernd, indem es gelb, widrig riechend wird und seine Krystallisationsfähigkeit verliert. Auch beim Kochen mit überschüssigen verdünnten Säuren und Alkalien wird es zersetzt. Durch längere Einwirkung von concentrirter Salzsäure spaltet sich das Atropin in einen basischen Körper, Tropin ($C^{16} H^{15} NO^{2}$ oder $C_8 H_{15} NO$), und in Tropasäure ($C^{18} H^{10} O^{6}$ oder $C_9 H_{10} O_3$). Barytwasser wirkt der Salzsäure ähnlich. Mit Kalibichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, entwickelt sich Benzoësäure.

Identitätsreactionen des Atropins.

Atropin wird nur aus seinen concentrirten Salzlösungen durch Aetzalkali, Ammon und die einfachen Carbonate pulverig gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder gelöst. Ammonsesquicarbonat und Alkalibicarbonat fällen es nicht. Eine chemische specifische Reaction auf Atropin ist bis jetzt unbekannt. Die Pharmakopöe giebt als Identitätsreaction an, dass eine Lösung in (kalter) concentrirter Schwefelsäure farblos sei, aber nach einiger Zeit gelblich werde (dies Verhalten zeigen auch andere Alkaloide), dass die Lösung in Salpetersäure gelblich sei und dann farblos werde. Nach meinem Dafürhalten wäre folgende Zusammenstellung von Reactionen geeigneter. Atropin löst sich in concentrirter Schwefelsäure langsam und farblos auf, und diese Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht verändert. 0,05—0,06 Gm. Atropin mit 3—4 CC. einer 12—15proc. Aetzkalilauge geschüttelt bilden eine weiss trübe Flüssigkeit, in welcher bei sanfter Erwärmung die Atropinpartikel zu klaren ölähnlichen, ausgeprägt sphärischen Tropfen schmelzen, sich als solche am Niveau der Flüssigkeit sammeln, beim Erkalten aber ohne die Form zu ändern, weiss und undurchsichtig werden und zu Boden sinken. Endlich giebt eine verdünnte Atropinlösung mit Kalibichromatlösung innerhalb der ersten 5 Minuten keine Fällung oder Trübung. Die delatirende Wirkung auf die Pupille (0,01 Atropin in 10—12 CC. Wasser gelöst) schliesst endlich die Prüfung auf Identität ab. Besondere Reactionen sind (nach PFEIFFER und HERBST) ein Bittermandelölgeruch oder ein Geruch der *Spiraea Ulmaria*, welcher entsteht, wenn man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit einem Körnchen Kalibichromat oder Ammonmolybdaenat erhitzt und dann neben 2—3 Tropfen Wasser etwas Atropin dazu giebt.

Englisches Atropin.

Vor wenigen Jahren noch herrschte bei den Aerzten der allgemeine Glaube, dass die Wirkung des aus England kommenden Atropins eine weit sichere und ungestörte sei, dass das in Deutschland dargestellte eine schmerzhafte Nebenwirkung äussere. Dieser Glaube hat sich, wie die Praxis erwies, als Aberglaube entpuppt, denn zuverlässige Droguisten hatten das geforderte Englische Präparat abgegeben und erhielten es zurückgeschickt, weil es nicht das Englische sei. Diese Droguisten sendeten nun das Deutsche Präparat und dasselbe entsprach den Anforderungen, welche die Aerzte an das Englische stellten. Dass man in England in einigen chemischen Fabriken wahrscheinlich auch *Datura* auf Atropin verarbeitete, ist wahrscheinlich, sicher ist aber auch, dass dieselben

Fabriken das Atropin aus der Belladonna darstellten, je nachdem ihnen Material zu Gebote stand. Englische, SIMON'sche *) und in Deutschland dargestellte Präparate untersuchte ich vergleichend chemisch. Nur in ihrem Verhalten gegen Pikrinsäure konnte einigermaassen ein Unterschied gefunden werden. Als 0,01 Gm. des Atropins in 10 CC. destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht und nun mit mehreren CC. Pikrinsäurelösung versetzt wurde, ergab das Englische Präparat keine, das andere und das SIMON'sche eine schwache, das Deutsche Präparat eine starke Trübung. Dazu muss ich aber bemerken, dass ein von mir später selbst dargestelltes, also Deutsches Atropin, sich gegen Pikrinsäure wie das SIMON'sche Präparat verhielt.

Darstellung des Atropinsulfats.

Das Atropinsulfat, welches die Pharmakopöe verlangt, stellt man dadurch her, dass man in ein porcellanenes Kasserol 1 Th. der verdünnten officinellen Schwefelsäure mit 2 Th. Weingeist mischt, etwas mehr als lauwarm macht und dann nach und nach soviel Atropin (1 Th.) unter Umrühren zusetzt, bis nach geschehener Auflösung die Flüssigkeit neutral oder kaum merklich alkalisch reagirt. Die Flüssigkeit wird nun im Wasserbade oder an einem circa 50° C. warmen Orte bis auf den dritten Theil des Volums abgedampft und in ein flaches gläsernes Schälchen ausgegossen an einem lauwarmen Orte ausgetrocknet. Um es nun in die Form eines krystallinischen Pulvers zu bringen, löst man das gut ausgetrocknete Sulfat mit Hilfe von Wärme in circa der 20fachen Menge wasserfreiem Weingeist und überlässt die Lösung an einem kaum lauwarmen Orte der freiwilligen Abdunstung. Oder man löst das ausgetrocknete Atropinsulfat in einem Kölbchen in der 20fachen Menge möglichst wasserfreiem Weingeist unter Beihilfe einer Wärme von nicht mehr als 50° C., oder in soviel Weingeist, dass man eine concentrirte Lösung erlangt. Nachdem die Lösung auf ungefähr 35° C. erkaltet ist, giesst man sie unter sanften Agitiren in ein 4faches Volum Aether, welchen man durch Chlorcalcium total entwässert hat und der sich in einem becherförmigen Gefässe befindet. Nachdem man mit einer geringen Menge wasserfreiem Weingeist die in dem Kölbchen an der Wandung hängengebliebene Lösung aufgenommen und dem Aether zugesetzt hat, giesst man noch ebensoviel Aether dem Volum nach hinzu, als das Becherglas bereits Flüssigkeit enthält, rührt sanft um und stellt das Gefäss dicht bedeckt an einen kalten Ort. Nach Verlauf eines Tages setzt man auf einen Stehkolben einen Trichter, dessen Abflussöffnung mit einem Dütchen von Fliesspapier locker geschlossen ist, und giebt in den Trichter den ätherhaltigen Krystallbrei aus dem Becherglase. Was vom Salze etwa an der Wandung des Becherglases hängen bleibt, lässt man sitzen und freiwillig abdunsten und trocken werden. Den nach dem Ablaufen des Aethers in dem Trichter verbliebenen Krystallbrei wäscht man durch Aufgiessen von etwas wasserfreiem Aether ab und breitet ihn dann auf einem flachen Glasgefäss aus. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Aethers verbleibt das Atropinsulfat als eine sehr weisse, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse zurück. Zum Gelingen der Darstellung ist nothwendig ein möglichst wasserfreier Weingeist und wasserfreier Aether, und dann auch zur Bildung der Krystallchen eine Temperatur von weniger als 12° C.

Eigenschaften des Atropinsulfats.

Das Atropinsulfat der Pharmakopöe soll ein weisses krystallinisches Pulver sein. Aus einer Lösung in total wasserfreiem Weingeist oder wasserfreiem Essigäther

*) Vom Apotheker Dr. SIMON in Berlin bezogen.

scheidet es sich beim langsamen freiwilligen Abdunsten in farblosen seidenglänzenden Prismen aus. Es ist in 3 Th. kaltem Wasser, in 35 wasserfreiem und in 10 Th. 90proc. Weingeist löslich. Die Lösungen sind neutral und von sehr bitterem, widrigem, Uebelkeit erregendem Geschmack. Im Uebrigen verhält es sich gegen Reagentien und beim Erhitzen wie das Atropin.

Aufbewahrung der Atropinpräparate.

Atropin und seine Salze gehören zu den directen Giften und der Klasse Substanzen, welche in abgeschlossenen Räumen aufbewahrt werden müssen. Da Feuchtigkeit und Luft keinen conservirenden Einfluss darauf ausüben, so sind sie in gut verkorkte Flaschen einzuschliessen.

Anwendung.

Atropin und seine Salze wirken wie die Belladonna in concentrirtester Form. Innerlich giebt man sie zu 0,0005—0,001 Gm. 2—3mal täglich, meist in weingeistiger Lösung. Die stärkste Dosis, welche nach der Pharmakopöe ohne beigesetztes Ausrufungszeichen vom Arzt verschrieben werden darf, beträgt 0,001, die Gesammtdosis auf den Tag 0,003 Gm. Zu subcutanen Injectionen (bei Neuralgien, Krämpfen) ist die Dosis 0,0003—0,001 Gm. in Wasser gelöst. Die von Gräfe'schen Augentropfen sind eine Lösung von 0,05 (0,04—0,08) Gm. in 10,0 Gm. destill. Wasser. Ein Tropfen auf die Conjunctiva gebracht bewirkt eine viele Stunden anhaltende Dilatation der Pupille. In Salben ist gewöhnlich das Verhältniss von 0,1 Atropin oder Atropinsulfat (mit einigen (5) Tropfen Weingeist verrieben) zu 10,0 Fett gebräuchlich. Da durch die Augentropfen in Folge von Verwechselung häufig Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange vorgekommen sind, so haben einige Regierungen in Deutschland vorgeschrieben, die Signatur oder das Gefäss noch besonders mit „Gift“ und den üblichen 3 Kreuzen zu versehen.

Auro-Natrium chloratum.

Chlorgoldnatrium. Auro-Natrĭum chlorātum. Aurum chlorātum s. muriatĭcum natronātum. Aurum sesquichlorātum natronatum. *Chlorure d'or et de sodium. Chloroaurate de sodium. Muriate d'or et de soude.*

Nimm: Reines Gold fünfundsechzig (65) Theile. Nach dem Auflösen in zweihundert und sechzig (260) Theilen Königswasser dampfe man es in der Wärme des Dampfbades ab, bis eine herausgenommene Probe zu einer Salzmasse erstarrt. Alsdann bringe man es, nachdem hundert (100) Theile gepulvertes Chlornatrium sorgfältig hinzugemischt sind, unter beständigem Umrühren in der Wärme des Dampfbades zur Trockne.

Es soll ein pomeranzengelbes, an der Luft kaum feucht werdendes, im Wasser gänzlich lösliches Pulver sein, welches in einem Filter mittelst Weingeistes genügend ausgewaschen nahezu einen halben Theil in Wein-

geist Unlösliches ausgiebt. Hundert Theile sollen fünfzig Theile Goldchlorid ($AuCl_3$) enthalten.

Man bewahre es in einem mit Glasstopfen geschlossenen Gefässe vorsichtig auf.

Geschichtliches.

Das Gold, von je an das werthvollste Metall und wegen seiner Standhaftigkeit gegen Oxydation gleichsam der König unter den Metallen, galt den Alchymisten aus diesem Grunde als das kostbarste Arzneimittel und wurde für fähig gehalten, den menschlichen Körper, wenn man es diesem in gelöster Form beibringen könnte, unverwüstlich und unendlich lange lebend zu machen. GEBER behauptete, dass es Kraft gebe, den Geist heiter mache und in ewiger Jugendkraft erhalte. Daher war die Aufsuchung der Darstellung eines *Aurum potabile* eine Hauptaufgabe der Alchymisten. Im 8. Jahrhundert kannte man schon die Auflöslichkeit des Goldes in Königswasser. Das *Aurum potabile* der späteren Zeit war eine Lösung des Goldchlorids in Aether. PARACELSUS verband Goldchlorid mit Quecksilberchlorid und rühmte diese Mischung als eine Universalarznei. LECOQ, Arzt in Paris, empfahl 1540 eine gleiche Mischung als specifisches Mittel gegen die damals grassirende Syphilis. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts kam das Goldchlorid als Arzneimittel ganz in Vergessenheit, bis es im Jahre 1810 von einem französischen Arzte mit Namen CHRESTIEN wiederum als Antisyphiliticum empfohlen wurde. Andere französische Aerzte folgten dieser Empfehlung, benutzten es auch als Mittel gegen Drüsenverhärtungen, Zungenkrebs etc., aber wie es scheint, ohne befriedigendes Resultat.

Darstellung des offic. Goldsalzes.

Das Gold, welches man zur Darstellung des Chlorgoldnatrium verwenden soll, ist entweder rein oder es enthält nur Spuren Silber. Bruchgold, welches Kupfer, Silber, Blei enthält, wird erst auf die unten angegebene Weise von diesen Metallen gereinigt. Münzen von reinerem Golde sind z. B. Hannöversche, Kremnitzer, Oesterreichische, Holländische, Preussische Ducaten. Die beiden ersteren Ducaten sind besonders reines Gold und enthalten nur 1 Proc. Silber. Um das Gold auf fremde Metalle zu prüfen, übergiesst man es mit reiner Salpetersäure und digerirt einige Stunden. Das Gold wird von dieser Säure nicht im mindesten, wohl aber damit legirtes Silber oder Kupfer gelöst. Man giesst die Säure ab, versetzt mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorsilber fällt, und dann mit Aetzammon im Ueberschuss, welches bei Gegenwart gelösten Kupfers eine blaue Färbung erzeugt. Ist Kupfer vorhanden und der Chlorsilberniederschlag bedeutend, so wird die Darstellung des reinen Goldes nach der auf Seite 340 angegebenen Methode unerlässlich.

Die Vorschrift der Pharmakopöe setzt voraus, dass man total reines Gold in Arbeit nimmt. 65 Th. Gold geben nämlich 100 Th. Goldchlorid aus, denn

$$\begin{array}{ccccccc} Au & & AuCl^3 & & Gold & & Goldchlorid \\ 197 & : & 303{,}5 & = & 65 & : & x\,(=100{,}14). \end{array}$$

Wenn man nun nicht reines Gold zur Hand hat, wohl aber irgend ein mit Silber legirtes Gold, wie die oben erwähnten Ducaten, so muss man, um den Chlornatriumzusatz genau zu bestimmen, trocknes Goldchlorid darstellen. Dieser letztere Fall wird wohl der häufigere sein. Von dieser Voraussetzung ausgehend, gebe ich die folgende Vorschrift:

In einen gläsernen Kolben giebt man vorsichtig den zusammengebogenen Ducaten oder das mit Silber legirte Gold und übergiesst es mit einer vier-

fachen Menge Königswasser (*Acidum chloro-nitrosum*), einer Mischung aus 3 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure und 1 Th. reiner Salpetersäure. Man setzt auf den Kolben ein kleines Glastrichterchen und stellt an einem lauwarmen Orte bei Seite. Schalen sind hier weniger gut angebracht, weil stets etwas der Lösung über den Rand hinwegspritzt. Mehr denn laue Wärme im Anfange würde nur eine unnöthige Zerstreuung von Chlor zur Folge haben. Gegen das Ende der Operation unterstützt man die Lösung des letzten Goldrestes durch stärkeres Erwärmen und setzt, wenn es nöthig sein sollte, noch etwas Königswasser hinzu. Die gelbe Lösung bringt man im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, um sie von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und den Stickstoffoxyden einigermaassen zu befreien. Erkaltet stellt die Salzmasse eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure dar, vermischt mit Silberchlorid. Sie wird in kaltem destill. Wasser gelöst, behufs Absonderung des Chlorsilbers durch ein kleines, vorher mit Wasser genässtes Filter gegossen und das Filter mit Hilfe eines Tropfglases mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat dampft man nun im Wasserbade, zuletzt unter Umrühren mit einem Glasstäbchen in einer tarirten porcellanenen Schale bis zur Trockne ab und stellt die Schale mit einer Papierscheibe bedeckt an einem warmen Ort einen Tag bei Seite, um möglichst alle Feuchtigkeit daraus zu vertreiben. Man bestimmt nun das Gewicht des trocknen Goldchlorids, mischt eine gleichgrosse Menge zu Pulver zerriebenes und vorher ausgetrocknetes reines Chlornatrium dazu, übergiesst das Gemisch mit einer doppelt so grossen Menge destill. Wassers, als Chlornatrium genommen wurde, und bringt es dann unter beständigem Umrühren bei der Wärme des Dampfbades zur Trockne. Das Abgiessen der Lösung in das (nicht zu grosse) Filter geschieht an einem gegen den Gefässrand gehaltenen Glasstabe, um jeden Verlust an Goldlösung zu vermeiden. Das Abdampfen und Eintrocknen der Goldlösung in der Wärme des Wasserbades ist, sobald sie concentrirter wird, nothwendig inne zu halten, weil bei einer Temperatur über 120° C., die sich beim Gebrauch der freien Flamme kaum vermeiden lässt, Chlor entweicht, und das Salz zum Theil in Goldchlorür übergeht. Das gehörige Trockenmachen im Wasserbade erfordert zwar einige Stunden längere Zeit, doch es sichert die Güte des Präparats. Sobald die Lösung bis zur Syrupconsistenz eingeengt ist, rührt man mit einem Glasstabe um, um die Abscheidung von grösseren Kochsalzkrystallen zu verhüten. Während dieser Operation hat man besonders Staub fern zu halten. Organische Substanzen wirken hier ebenso reducirend wie bei den Silberpräparaten. Da das Chlorgoldnatrium etwas hygroskopisch ist, wird es noch warm mit einem erwärmten Pistill zerrieben und alsbald in kleine Fläschchen geschüttet, welche man gut verkorkt.

Der Vorgang des Auflösens des Goldes in Königswasser beruht auf dem freien Chlorgehalt des letzteren. — $3HCl$ und NO^5 bilden $3Cl$ und NO^2 und $3HO$. — Au und $3Cl$ geben $AuCl^3$. — NO^2 (Stickoxyd) entweicht als Gas, nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und wird zu NO^4 (Untersalpetersäure), welche braunrothe Dämpfe bildet.

Die moderne Chemie versinnlicht den Vorgang durch folgendes Schema

$$\underset{\text{Gold}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}} \text{ u. } \overbrace{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + 2\,NO + 4H_2O}^{\text{Königswasser}} \text{ geb. } \underset{\text{Goldperchlorid}}{2\left(Au'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right)} \text{ u. } \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} \text{ u. } \underset{\text{Wasser}}{4H_2O.}$$

Die Darstellung des Präparats im pharmazeutischen Laboratorium ist nur vortheilhaft, wenn man die Arbeit nicht veranschlagt.

1 Oesterreichischer Ducaten	9,5 Mark.
Königswasser 14,0 Gm. und Kochsalz . .	0,1 -
Gefässe, Filtra, Verlust	0,25 -
Ausbeute: 10,15 Gramm. (staubtrocken)	9,85 Mark.

Das nach der obigen Vorschrift bereitete Chlorgoldnatrium ist ein Gemisch von Goldchlorid, chlorwasserstoffsaurem Goldchlorid und Chlornatrium, mit einem Goldgehalt von 32,4 — 32,5 Proc., also keine chemische Verbindung wie das krystallisirte Chlorgoldnatrium (*Sal Auri Figuieri*, NaCl, $AuCl^3 + 4HO$). Das Kochsalz ist gleichsam ein verdünnender, gegen Zersetzung schützender Zusatz zum Goldchlorid. Das officinelle Präparat bildet ein goldgelbes trocknes krystallinisches Pulver von unangenehmem metallischen scharfen styptischen Salzgeschmack. Es ist nur wenig hygroskopisch, wenn es reines Chlornatrium enthält. Eigenschaften des off. Goldsalzes.

Dieses Goldpräparat ist von kaustischer, in grösseren Gaben aber von giftiger Wirkung. Es erzeugt Allgemeinwirkungen, die denen des Aetzsublimats ähnlich sind. Man giebt es zu 0,005 — 0,01 — 0,05 Gm. (stärkste Einzelngabe 0,06, Dosis pro die 0,2) 1 — 2mal täglich in Pulvern oder Pillen bei Syphilis, Krebs, scrophulösen Leiden, hypochondrischen Zuständen, Marasmus etc. Aeusserlich braucht man es in Pulvermischungen, Salben, Auflösung. Man gebraucht das Salz auch in der Lösung zum Färben der Haare, in der Photographie, und seine Auflösung in Aether zum Vergolden von Stahlwaaren. Anwendung.

Das kochsalzhaltige Goldsalz wird auch dann dispensirt, wenn der Arzt nur *Aurum muriaticum* oder *Aurum chloratum* verordnet.

Von dem Chlorgoldnatrium fordert die Pharmakopöe, dass es in einem Filter hinreichend mit Weingeist ausgewaschen nahe die Hälfte Ungelöstes zurücklassen solle. Diese Probe hält kein nach der Pharmakopöe bereitetes Goldsalz aus. Einerseits löst ein 90proc. Weingeist an und für sich kleine Mengen Chlornatrium auf, andererseits löst Weingeist neben Goldchlorid auch noch so viel Chlornatrium auf, als der quantitativen Zusammensetzung des krystallisirten Chlorgoldnatriums entspricht. In dem Salz der Pharmakopöe beträgt diese Menge 7,35 Proc. Der Weingeist wird also mindestens 8 Proc. mehr lösen, als die Pharmakopöe irrthümlich voraussetzt. Diese hätte das in Weingeist Unlösliche zu mindestens 40 Proc. normiren sollen. Am einfachsten ist die Gehaltsbestimmung, 0,5 Gm. des Goldsalzes in 3 CC. Wasser und 3,5 CC. Salzsäure zu lösen, 0,5 Gm. Zinkspäne dazu zu geben und gelind zu erwärmen. Die Flüssigkeit wird nach einer Stunde von dem abgeschiedenen Golde abgegossen, dieses mit etwas Salzsäure ausgekocht, mit Wasser, dann mit Weingeist, zuletzt mit etwas Aether ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und endlich gewogen. Ein Filtrum ist gerade nicht nothwendig, denn diese Operationen können in einem tarirten Reagircylinder ausgeführt werden. Es müssten auf diese Weise mindestens 32 Proc. Gold, aus 0,5 Gm. Goldsalz 0,16 Gm. gesammelt werden. Prüfung.

Ein Gehalt an Kupfer oder Silber bleibt als schwarzer Schwefelmetallrückstand, wenn man das Goldsalz mit Schwefelammoniumflüssigkeit digerirt.

In der Natur findet man das Gold in allen Theilen der Erde meist gediegen. Die Golderze sind vorzugsweise Legirungen des Goldes mit Silber, Tellur, Palladium. Hierher gehören das Schrifterz (enthält Gold, Silber, Tellur), das Weisstellur (Gold, Ueber Gold im Allgemeinen.

Silber, Tellur, Blei), das Blättererz (Gold, Tellur, Blei, Antimon, Schwefel). Gediegen findet es sich selten in grossen Massen. Es kommt krystallisirt, drahtförmig, in Platten, Körnern oder höchst fein zertheilt im Quarz, Grünstein, Syenit vor und begleitet gemeiniglich den Schwefelkies des Urgebirges, häufig auch die Erze anderer Metalle. Nach der Verwitterung und mechanischen Zerstörung der goldführenden Gesteine ist es auch in den Zersetzungsproducten und Schüttmassen derselben enthalten. Daher findet man es in den Ablagerungen, welche sich aus den zertrümmerten und durch die Fluthen weggeschwemmten Gebirgsmassen gebildet haben, in der Nähe der Gebirge und im Sande der Flüsse. Das meiste Gold liefern Californien, Südamerika, Mexiko, Russland, Australien.

Aus dem goldhaltigen Sande wird das Gold durch Schlämmen gesondert, **Waschgold**. Aus den goldärmeren Erzen scheidet man es in derselben Art, wie das Silber. Ist das gewonnene Gold silberhaltig, so wird es durch das sogenannte Affinirverfahren, **Affinage**, vom Silber getrennt. Auch wird die aus **Gold** und **Silber** bestehende Legirung in heisser Salpetersäure gelöst, wobei das Gold zurückbleibt. Dieses Verfahren heisst die **Quartscheidung**, Scheidung in der Quart. In neuerer Zeit röstet man auch wohl die goldhaltigen Erze, um die Schwefelmetalle zu zerstören, und zieht das Gold im Wege der Deplacirung mittelst Chlorwassers aus, aus welcher Lösung das Gold mit Eisenvitriol metallisch gefällt wird.

Das verarbeitete Gold ist niemals rein, weil es in diesem Zustande zu weich und der Abnutzung zu sehr unterworfen ist. Man findet es daher in verschiedenen Verhältnissen mit Silber oder Kupfer oder mit diesen beiden Metallen zugleich legirt.

Für pharmaceutische Präparate ist das Gold der Ducaten, welches mit durchschnittlich 1 Proc. Silber legirt ist, hinreichend rein. Das Silber wird bei seiner Auflösung als Chlorsilber abgeschieden. Zur Verwerthung von Bruchgold, das eine Legirung des Goldes mit verschiedenen Mengen Silber und Kupfer ist, stellt man Gold auf folgende Weise rein dar: Nachdem das Gold, 1 Th., wenn nöthig, äusserlich mit Sodalösung gereinigt ist, übergiesst man es in einem Kolben mit der 4fachen Menge Königswasser und löst in der Weise, wie oben unter Auro-Natrium chloratum angegeben ist, auf. Die Lösung wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft, der Rückstand in der 30fachen Menge destill. Wasser gelöst, filtrirt (um gegenwärtiges Chlorsilber abzusondern) und nun mit etwas schwefelsaurer Natronlösung versetzt. Ist nämlich (von Löthungstellen herrührend) Blei gegenwärtig, so muss dieses erst als schwefelsaures Bleioxyd gefällt und durch Filtration beseitigt werden. Die klare Goldlösung wird nun mit einer filtrirten Lösung aus 8 Th. reinem Eisenvitriol (krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul) in 40–50 Th. Wasser und 1 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure gemischt. Das Gold fällt als Metall in Gestalt eines braunen Pulvers nieder. Das Eisensalz (FeO,SO^3) entzieht nämlich dem Goldchlorid ($AuCl^3$) alles Chlor, verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe^2O^3,3SO^3$) und in Eisenchlorid (Fe^2Cl^3), welche gelöst bleiben, und das Gold fällt nieder. $6(FeO,SO^3)$ und $AuCl^3$ geben $2(Fe^2O^3,3SO^3)$ und Fe^2Cl^3 und Au. Gegenwärtiges Kupfer bleibt als Chlorid in der Lösung. Den vorstehend nach der dualistischen Theorie erklärten Vorgang versinnlicht die moderne Chemie durch folgendes Schema:

Goldterchlorid — Ferrosulfat — Wasser

$$2\left(Au''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right) \text{ und } 6\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\right) \text{ und } 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) \text{ geben}$$

basisch. Ferrisulfat — Chlorwasserstoff — Gold

$$3\left(\left.\begin{matrix}(SO_2'')_2\\Fe_2^{VI}\\H_2\end{matrix}\right\}O_6\right) \text{ und } 6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) \text{ und } \left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}$$

Das Goldpräcipitat wird erst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Gold ist ein edles gelbes glänzendes Metall, welches in den Formen des regulären Systems krystallisirt. Es ist weicher als Silber und das geschmeidigste und dehnbarste

unter den Metallen. Spec. Gew. 19,2 bis 19,6. Das durch Präcipitation gewonnene Gold ist ein zimmtbraunes glanzloses Pulver, welches durch Drücken oder Reiben Metallglanz annimmt. Das in Wasser schwebende Goldpulver lässt das Licht mit blauer Farbe durchfallen. Es schmilzt bei ungefähr 800° C., wobei es sich stark ausdehnt. In der Schmelzhitze ist es nicht flüchtig. In der höchsten Hitze einer Feueresse oder in dem Brennpunkt eines starken Brennglases geschmolzen, verflüchtigt es sich etwas.

Aurum foliatum.

Blattgold. Aurum foliātum. *Or en feuilles. Leafgold.*

Durch Salpetersäure werde es nicht aufgelöst. Die vom Golde abgegossene Salpetersäure darf auf Zusatz von überschüssigem Salmiakgeist sich nicht färben.

Das Blattgold wird zum Vergolden der Pillen, auch zur Darstellung des gepulverten Goldes (durch Zerreiben mit Kalisulfat und Auswaschen mit Wasser dargestellt) gebraucht. Ein geringer Silbergehalt ist hierbei unwesentlich, kupferhaltiges Blattgold ist aber zu verwerfen. In dünnsten Blättern ist das Gold mit grünlichblauer Farbe durchscheinend.

Die Darstellung des Blattgoldes beruht auf der ungemeinen Dehnbarkeit des Goldes. Sie wird vom Goldschläger betrieben. Das Gold wird zu einer 15 Ctm. dicken und 30 Ctm. langen Stange, Zaine, ausgegossen, auf einem ebenen Amboss mittelst Hämmerns bis zur Dünne von 3 Mm. gestreckt, hierauf durch ein kleines Walzwerk zu einer Länge von 400 Ctm. und dann durch Hämmern noch weiter ausgedehnt. Mit der Plattenscheere theilt man nun die Goldlamelle in 7 Q.-Ctm. grosse Platten. Diese werden zu 100 bis 150 zwischen Pergamentblätter geschichtet und mit schweren Hämmern immer mehr ausgedehnt, so dass das 7 Q.-Ctm. grosse Goldblättchen eine Ausdehnung von 30 und mehr Q.-Ctm. erlangt. Auf einem mit Marienglase bestreuten ledernen Polster wird jedes Blättchen in 2 Th. zerschnitten und die Ausdehnung derselben in der Dünnquetschform durch Hämmern fortgesetzt. Endlich werden die Blättchen in die Haut- oder Löthform gebracht, in welcher sie vollkommen dünn geschlagen werden. Letztere besteht aus mehreren Hundert grauen, durchsichtigen, sehr dünnen, doppelt aufeinandergeklebten häutigen Blättern, den Goldschlägerhäutchen, welche aus der äusseren, vom Fette befreiten Haut des Mastdarms der Ochsen dargestellt werden. Die Goldblättchen, die aus der Hautform kommen, werden wieder getheilt und mit einer hölzernen Pincette zwischen die Blättchen eines Büchelchens aus sehr feinem, mit Bolus gefärbtem und dünngeschlagenem Papiere, dem Goldschlägerpapiere, gelegt. Die Dicke eines Goldblättchens beträgt ungefähr den 10000. Th. eines Millim. 12 Büchelchen bilden 1 Buch oder Pack. Das Format des Goldblattes ist verschieden. Man unterscheidet daher kleine, mittlere und grosse Form. Das reinste Blattgold ist das Feinblattgold und für pharmaceutische Zwecke verwendbar.

Prüfung des Blattgoldes

Ein Blättchen Gold wird mit etwas reiner Salpetersäure einige Minuten erwärmt, die Säure vom ungelösten Metalle abgegossen und mit Aetzammonflüssig-

keit übersättigt. Es darf keine blaue Flüssigkeit entstehen, was einen Kupfergehalt anzeigen würde. Das in der Salpetersäure ungelöst gebliebene Metall wird mit einem Gemisch aus 3 Chlorwasserstoffsäure und 1 Salpetersäure übergossen und erwärmt. Es muss vollständige Lösung eintreten. Die Bildung einer Spur Chlorsilber ist unwesentlich. Metallgold oder Goldschaum ist Tomback, eine Legirung aus Kupfer und Zink, und in Salpetersäure völlig löslich.

Balsamum Copaivae.

Kopaivabalsam. Balsămum Copaivae. *Baume de Copahu. Copaiba. Baume d'Inde blanc. Balsam of Copaiva.*

Copaifĕra multijŭga Hayne und andere Arten der Gattung **Copaifera**.

Eine stark riechende, durchsichtige, gelbliche oder bräunlich-gelbliche, wie fettes Oel dicke, etwas bitter und etwas scharf schmeckende Flüssigkeit.

Beim Abdampfen gebe es nicht Terpenthinölgeruch aus und hinterlasse alsdann ein zerreibliches Harz.

Copaifera multijuga Hayne.
— **coriacea** Martius.
— **Langsdorffii** Desfontaines.
— **Jacquĭni** Desfontaines.
Synon. **Copaifera officinalis** Linn.
Fam. **Caesalpiniaceae.** Sexualsyst. **Decandria Monogynia.**

Der Copaivabalsam, ungefähr seit 1650 in den Arzneischatz eingeführt, ist ein natürlicher Balsam, welcher aus Einschnitten und Bohrlöchern in die Stämme verschiedener Arten *Copaifĕra*, in dem wärmeren Amerika einheimischer Bäume, ausfliesst. Die verschiedenen Arten des Balsams, welche in den Handel kommen, lassen voraussetzen, dass er nicht nur von verschiedenen Species der *Copaifera* gewonnen wird, dass auch das Alter der Bäume, sowie die Zeit und die Art der Einsammlung nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Balsams sind.

Die im Handel vorkommenden Copaivabalsamsorten unterscheidet man im Allgemeinen als Brasilianische und Westindische. Von den ersteren zeichnet sich als vorzüglichste Waare der Parabalsam (von *Copaifĕra Martii* Hayne, *Copaifĕra multijŭga* Hayne)aus. Er kommt aus der Provinz Para in Brasilien, daher sein Name. Er ist dünnflüssig, von der Consistenz des Syrupus simplex, sehr klar und blassgelb. Geringer ist die Maracaïbo- oder Venezuēla-Waare, die in dem Freistaate Colombia in Südamerika (von *C. Jaquīni* Desf.) gewonnen wird. Diese ist weit dickflüssiger und harzreicher, daher specifisch schwerer (0,985—0,995), sonst auch von goldgelber oder gelbbräunlicher Farbe und klar. Die Westindische oder Antillische Waare, von den Antillen kommend, wird seltener auf den europäischen Markt gebracht. Diese ist dickflüssig, mehr oder weniger trübe und von terpenthinartigem Geruch. Sie gilt als schlechte Waare.

Hin und wieder kommen vorübergehend auch aus anderen Gegenden Amerikas Sorten auf unseren Markt, die von den vorstehend angeführten wesentlich verschieden sind, möglicher Weise auch Balsame von Bäumen enthalten mögen, die der *Copaifera* gar nicht verwandt sind. Man geht am sichersten, auf Parawaare zu halten. Die Pharmakopöe fordert nach dem Wortlaut der Charakteristik zu urtheilen, welche sie von der officinellen Waare giebt, Brasilianischen Copaivabalsam.

Eigenschaften des off. Copaivabalsams.

Ein guter Copaivabalsam hat die Consistenz eines dünnflüssigen oder die eines dickflüssigen fetten Oels, eine gelbe oder bräunlich gelbe Farbe, ist klar und durchsichtig, riecht eigenthümlich durchdringend, nicht unangenehm und gewürzhaft. Der Geschmack ist bitterlich, ölig, schwach gewürzhaft, hintennach scharf und brennend und bleibt lange auf der Zunge, besonders aber am Hintertheile des Gaumens zurück. Der Balsam ist mit Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Amylalkohol, wasserfreiem Weingeist in jedem Verhältniss klar mischbar. Bei schlechter Aufbewahrung in nicht dicht verschlossenen Gefässen oder an sonnigem Orte nimmt er mit der Zeit an Consistenz zu, wird zäher, trübe, und sein Geruch wird schwächer. Das spec. Gew. des Balsams ist nicht ein bestimmtes und schwankt zwischen 0,93 und 0,98. Alter Balsam sinkt selbst im Wasser unter.

Er besteht aus einem festen Harze und einem flüchtigen Oele. Der Gehalt an diesen beiden Stoffen ist verschieden, so dass bald das Oel bald das Harz über 50 Proc. beträgt, je nachdem der Balsam dünnflüssiger oder dickflüssiger ist. In dem dünnflüssigen Balsam beträgt der Harzgehalt 15—20 Proc., der Gehalt an ätherischem Oel 80—85 Proc. Das Harz ist wieder eine Mischung aus mehreren Harzen (Alphaharz, Betaharz), von denen das eine sich durch Neigung zur Krystallisation auszeichnet. Es ist dieses mit Copaivasäure (Alphaharz) bezeichnet worden. Mit den Alkalien giebt es klare seifenartige Verbindungen. 1 Th. gebrannte Magnesia giebt mit 30—40 Th. Balsam eine klare Flüssigkeit, mit 8—10 Th. Balsam allmälig eine seifenartige plastische Masse, schneller unter gleichzeitigem Zusatz einer sehr geringen Menge Wasser. Eine ähnliche Mischung aus Magnesiasubcarbonat wird weit langsamer fest.

Anwendung.

Die Wirkung des Copaivabalsams ist der des Terpenthins sehr ähnlich, jedoch weniger reizend und erhitzend. Er vermehrt die Secretionen der Schleimmenbranen und erhöht die Thätigkeit der Haut und der Harnwerkzeuge. Die Absonderungen nehmen einen dem Balsam ähnlichen Geruch an. Starke Gaben verursachen Ekel, Kolik, Purgiren und andere Zufälle. Geschmackscorrigens ist Chloroform (zu 1 % zugemischt). Am besten lässt sich der Balsam mit warmem Kaffee (Kaffeeaufguss) nehmen. Man giebt ihn 3mal täglich zu 25—60 Tropfen bei chronischen Lungenkatarrhen, bei Nieren- und Harnsteinen, besonders bei Tripper. In der Technik dient der Copaivabalsam häufig als Zusatz zu Lacken und Firnissen, damit diese weniger rissig trocknen.

Zur Darstellung von Pillen aus Copaivabalsam wendet man ein kaltes, durch gelinde Schmelzung aus 1 Cera flava und 2 Balsam. Copaiv. bereitetes Gemisch (*Balsamum Copaivae ceratum*) oder den solidificirten Balsam (*Bals. Copaiv. Magnesia solidificatum*) an. Letzterer wird aus 100,0 Balsam, 6,0 gebrannter Magnesia und 0,75—1,0 Wasser durch Mischen im erwärmten Mörser und mehrstündiges Beiseitestellen bereitet.

Balsamum Copaivae siccum s. *inspissatum* oder *Resina Copaivae* oder *Acidum copaivicum* ist der getrocknete Harzrückstand aus der Destillation des Balsams mit Wasser.

Aufbewahrung.

Weil der Balsam ein flüchtiges Oel enthält, so hat man ihn auch in wohl verstopften Flaschen und vor Sonnenlicht geschützt aufzubewahren. Die Pharmakopöe macht in Betreff der Aufbewahrung keine Angaben, es erfordern aber die Bestandtheile des Balsams einen sorgfältigen Schutz vor Luft und Licht. Das Standgefäss in dem Dispensirlokal ist zwar mit einem Glasstopfen geschlossen, der Stopfen hat jedoch eine oder zwei Längsrinnen, damit der beim Zustopfen der Flasche am Stopfen aufwärts gedrückte Balsam in das Standgefäss zurückfliessen kann. Ist diese Vorrichtung nicht vorhanden, so fliesst der im Halse haftende und von dem Stopfen nach oben gedrängte Balsam über den Rand des Gefässes, dieses klebrig machend und beschmutzend, oder er trocknet um den Stopfenkörper zu einer dicken schmierigen Masse aus. Wenn man jene Stopfen nicht zur Hand hat, so ist es noch besser, über den Hals der offenen Flasche eine gläserne Kapsel zu stellen. Der äussere Rand der Flasche soll übrigens aus Reinlichkeitsrücksicht jedesmal nach dem Ausgiessen des Balsams abgewischt werden.

Prüfung des Copaivabalsams.

Der Copaivabalsam kann mit fettem Oel, Terpenthinöl, Sassafrasöl, Gurjunbalsam, Venedischem Terpenthin verfälscht vorkommen. Für die Nachweisung dieser Stoffe sind eine Menge Methoden vorgeschlagen, von denen sich nur sehr wenige brauchbar erwiesen. Einige sind zu umständlich und gut für die Hand des Gelehrten, nicht aber für den praktischen Apotheker und Droguisten, andere sind wiederum unzuverlässig, weil das Verhältniss des Harzes zum flüchtigen Oele im Balsam ein so sehr verschiedenes ist.

F e t t e s O e l, wie Mohnöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, werden nur selten als Verfälschungsmittel des Copaivabalsams benutzt. Behufs der Erkennung dieser Verfälschung giebt man in ein kleines porcellanenes Schälchen mit flachem Boden oder in ein Uhrglas 5—10 Tropfen des Balsams, stellt dasselbe auf den kleinen Glühring einer Berzeliuslampe und erwärmt es in weitem Abstande von der Flamme, so dass eine geringe Verdampfung des Balsams stattfindet. Nach Verlauf von 15—20 Minuten, wenn das Dampfen aufhört, lässt man erkalten. Ein guter Balsam hinterlässt einen harten spröden Harzrückstand, ein mit einem fetten Oele verfälschter einen schmierigen oder klebrigen, welcher auch nicht spröde wird, wenn er aufs Neue 10 Minuten lang in gleicher Weise (110—120° C.) erhitzt wird.

T e r p e n t h i n ö l und V e n e d i s c h e r oder w a s s e r f r e i e r T e r p e n t h i n sind beliebte Verfälschungsmittel. Zur Erkennung derselben kann man folgende Methode der Prüfung einschlagen: Man giebt 2—4 Tropfen Balsam auf ein Stück starken Fliesspapiers und hält dieses über einer kleinen Weingeistflamme so entfernt, dass es nur schwach erwärmt wird und aus dem Balsam keine sichtbaren Dämpfe aufsteigen. Zuerst verdampft Terpenthinöl, dessen Geruch unverkennbar von dem des Balsams absticht. (Erhitzt man jetzt etwas stärker bis zum sichtbaren Dampfen des Balsams, so verdampft dessen ätherisches Oel, und dann entwickelt sich bei Gegenwart eines fetten Oels der eigenthümliche unangenehme Akroleïngeruch, der Geruch eines ausglimmenden Dochtes einer Oellampe). Für denjenigen, dessen Geruchswerkzeuge weniger scharf sind, ist folgende Probe geeigneter: In ein porcellanenes Schälchen gebe man 5—6 Tropfen Wasser und circa 5—7 CC. des Balsams und rühre dann soviel präparirte Bleiglätte darunter, dass eine dicke, kaum fliessende Masse entsteht. Aus dieser Masse entwickelt sich (bei 20—25° C. Temperatur) vorwiegend der specifische Terpenthinölgeruch, selbst wenn der Balsam noch unter 10 Proc. Vened. Terpenthin enthält. Personen, welche über sehr gute Geruchswerkzeuge verfügen, erkannten noch bei 5 Proc. Terpenthingehalt den Terpen-

thinölgeruch. Auch eine annähernd quantitative Bestimmung ist, wie es scheint, möglich. Man giebt in ein Porcellanschälchen 5 Gm. Balsam, 8—10 Tropfen Wasser und 15 Gm. Bleiglätte, mischt und erwärmt unter Umrühren im Sandbade circa $^1/_4$ Stunde und überlässt dann das Gemisch mehrere Stunden der Wasserbadwärme. Die nach dem Erkalten harte Masse wird zerrieben und mit Benzin ausgekocht, der Auszug im Sandbade eingedampft, der trockne Rückstand mit 90proc. Weingeist übergossen und mehrere Stunden bei 30° macerirt. Der filtrirte Weingeistauszug eingedampft hinterlässt bei unverfälschtem Balsam ungefähr 0,2—0,3 Gm. eines trocknen harzartigen Rückstandes, welcher mit verdünnter Kalilauge erwärmt nach dem Erkalten ein Filtrat giebt, welches mit Schwefelammonium geprüft sich entweder bleifrei zeigt oder sich wegen einer Spur Bleigehalts um ein geringes dunkler färbt. Bei Gegenwart von Terpenthin enthält der weingeistige Verdampfungsrückstand circa $^3/_4$ des dem Balsam zugemischten Terpenthinharzes, und dieser mit verdünnter Kalilauge behandelte Rückstand giebt ein alkalisches Filtrat, in welchem Schwefelammonium einen bedeutenden braunschwarzen Niederschlag erzeugt. Es ist also die Terpenthinharzbleiverbindung in Benzin und in Weingeist löslich, beinahe nicht aber die entsprechende Verbindung aus dem Copaivaharze.

Sassafrasöl ist in Nordamerika ein sehr übliches Verfälschungsmittel des Copaivabalsams. Man mischt in einem Reagirglase circa 1 CC. des Balsams mit 2 CC. reiner conc. Schwefelsäure und, nachdem das Gemisch abgekühlt ist, verdünnt man mit 20 CC. Weingeist. Die Durchmischung bewerkstelligt man leicht durch Umgiessen aus einem Reagirglase in das andere. Es erfolgt eine ziemlich dunkel braunrothe Flüssigkeit, welche man über einer Weingeistflamme bis zum Kochen erhitzt und bei Seite stellt. Nach 5 bis 10 Stunden erscheint die Farbe der Flüssigkeit bedeutend dunkler mit einem Stich ins Violette, ähnlich dem dunklen Kirschsafte (HAGER).

Beim Mischen des reinen Balsams mit dem doppelten Volum conc. Schwefelsäure findet dieselbe starke Erhitzung statt, das Gemisch hat dieselbe Farbe, aber nach dem Abkühlen mit dem Weingeist gemischt, erhält man eine milchig trübe, grau gelbliche oder blass röthlich gelbe Flüssigkeit, welche beim Aufkochen gelb, klar und durchsichtig wird. Auf dem Boden des Reagirglases bleibt die schwefelsaure Harzverbindung ungelöst. Mit Sassafrasöl vermischter Copaivabalsam wurde mehrmals im europäischen Handel angetroffen.

Gurjunbalsam (Wood-oil, Holzöl), welcher in Ostindien in ähnlicher Weise wie der Copaivabalsam aus Bäumen der Dipterocarpeen gewonnen wird, und Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsam hat, soll möglicher Weise als Verfälschungsmittel benutzt werden. FLÜCKIGER giebt zum Nachweis desselben folgendes Verfahren an. Mit Gurjunbalsam verfälschter Balsam fluorescirt mit Benzin gemischt, echter Copaivabalsam nicht. Ferner verwandelt sich Gurjunbalsam bei 200° in eine zähe feste und fest bleibende Masse, Copaiva bleibt dagegen vollkommen flüssig. Das Harz des Gurjunbalsams ist weniger löslich als das Copaivaharz. Schon vor 10 Jahren hatte de VRIJ gezeigt, dass beim Schütteln des ersteren mit Benzin zahlreiche Flocken ungelöst bleiben, während Copaiva sich klar mischt. Dieses Verhalten lässt wohl Gurjun für sich erkennen, nicht aber in Mischung mit Copaiva. Versetzt man hingegen die filtrirte klare Lösung von Gurjunbalsam in Benzin mit Amylalkohol oder auch nur mit Aethylalkohol, so entsteht eine Trübung. Da Copaivabalsam, Benzin, Aceton und Amylalkohol vollkommen klar mischbar sind, so ist hierin ein Mittel zur Erkennung von Gurjunbalsam gegeben, welches doch wenigstens einen Zusatz von ungefähr 10 p. C. des letzteren anzeigt. Käme es darauf an, die Schärfe dieser Probe

zu steigern, so müsste durch andauerndes Erhitzen im Wasserbade das ätherische Oel verjagt werden. Der Rückstand von reinem Copaivabalsam wird bei 100° vollkommen flüssig, unter 60—80° vollkommen spröde; das Gurjunharz verhält sich ganz anders, indem es sich selbst bei 100° nicht eigentlich verflüssigt, aber auch unter 60—80° nicht fest wird, sondern eine eigenthümliche Zähigkeit bewahrt. Dieses Harz löst sich in kochendem gewöhnlichem Weingeist nur zum Theil, es bleibt eine leichte, körnige, doch amorphe Masse zurück, welche selbst von kochendem absolutem Weingeist nicht aufgenommen wird. Der schwer lösliche Antheil des Gurjunbalsams zeigt demnach eine sehr bestimmte Eigenthümlichkeit. Auffallender Weise löst er sich in Aether und Benzin, nicht in Kali; er allein bedingt die Weichheit des Abdampfungsrückstandes des Gurjunbalsams, indem der andere von kochendem Weingeist gelöste Theil nun ein ganz sprödes Harz hinterlässt.

Unbrauchbare Prüfungsresultate sind: die völlige Löslichkeit des Balsams in dem 8fachen Volum Weingeist (von 0,830 und geringerem spec. Gew.); die klare Mischung aus 2 Th. Balsam und 1 Th. Aetzammonflüssigkeit oder Aetzkalilösung; die klare Lösung des Balsams in weingeistiger Aetzkalilösung. Diese Resultate wurden mit vielen Balsamen gewonnen, welche mit 7,5 und 15 Proc. Olivenöl und Sesamöl vermischt waren. Uebrigens kommt häufig ein untadelhafter Parabalsam (aus sehr jungen Bäumen) vor, welcher wegen eines grossen Gehaltes an ätherischem Oele mit Aetzammon und Aetzkalilauge eine trübe oder milchige Mischung giebt. Mit jenen fetten Oelen gemischte und ganz reine Balsame geben ferner unter einander ähnliche Fettflecke auf Papier, und erstere bleiben ohne den Oelrand. Ein Fleck erweist sich im Aussehen dem anderen gleich.

Balsamum Peruvianum.

Perubalsam. Indischer Balsam. Balsămum Peruviānum nigrum. Balsamum Indĭcum. *Baume de Pérou. Baume d'Inde noir. Peruvian balsam.*

Myroxylon Sonsonatense Klotzsch.

Eine schwarzbraune, in dünneren Schichten mit purpurrothbrauner Farbe durchscheinende, beim Anfühlen fettige, an der Luft nicht trocknende, syrupdicke, sauer reagirende Flüssigkeit von 1,15 bis 1,16 specifischem Gewicht, angenehmem vanilleartigem Geruch, etwas bitterem, im Munde anhaltend brennendem Geschmack, in sechs Theilen Weingeist fast gänzlich, jedoch trübe löslich. Bei der Destillation mit Wasser giebt sie kein ätherisches Oel aus. Tausend Theile des Balsams sollen fünfundsiebenzig Theile krystallisirten kohlensauren Natrons neutralisiren.

Mit einer grösseren Menge fetter Oele kann er nicht gemischt werden, leicht aber mit ätherischen Oelen. Bei Mischung mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure muss er sich erhitzen und nach

dem Erkalten mit Wasser abgewaschen ganz zu einer festen Masse erharten, welcher keine fettigen Theile, herrührend von beigemischtem Copaivabalsam oder Ricinusöl, anhängen dürfen.

Myroxylon Sonsonatense KLOTZSCH.
Synom. *Myrospermum Sonsonatense* PEREIRA.
Myrospermum Pereirae ROYLE.
Myroxylon peruiferum MUTIS.
Fam. **Papilionaceae.** Sexualsyst. **Decandria Monogynia.**

Als Perubalsam liefernde Bäume werden bezeichnet *Myroxylon* (Synon. *Myrospĕrmum*) *Sonsonatēnse* KLOTZSCH, *Myroxylon peruifĕrum*, *punctātum*, *robiniaefolĭum* etc. Das Vaterland dieser Bäume ist Guatemāla, Peru (spr. perú) Ecuador (spr. equadóhr), Bolivĭa.

Der Perubalsam, zuerst von MONARDES 1580 erwähnt, kommt von der Westküste Guatemalas in Centralamerika, der Balsamküste. Hier sammeln ihn die eingeborenen Indianer, indem sie die Rinde in der heissen Jahreszeit zuvor an einzelnen Stellen des Stammes durch Klopfen mit einem Hammer etwas lösen, dann nach mehreren Tagen anzünden und die ausgebrannten Rindenstellen bloss legen. Auf diese Stellen, wo die Ausschwitzung des Balsams aus dem Stamme stattfindet, legt man nun baumwollene oder wollene Lappen. Wenn diese sich vollgesogen haben, werden sie durch neue ersetzt. Die vollgesogenen Lappen kocht man aus und füllt den sich am Grunde des Wassers ansammelnden Balsam in Kalebassen, Thonkrüge, Blasen. So bringen ihn die Indianer nach Sonsonate. Die Kaufleute, welche hier den Balsam aufkaufen, lassen denselben einige Zeit absetzen und giessen ihn durch ein Sieb. Auch in anderen Gegenden Amerikas, wie in Neu-Granada, Peru, Columbien, Mexiko wird Perubalsam gewonnen. Es wird vermuthet, dass der Perubalsam auch das Produkt aus dem Holze und anderen Theilen der Myroxylon-Arten in Folge einer sogenannten Schweelung (Ausbratens, trockner herabsteigender Destillation) sei, die Gewinnungsart also mit der unseres Theers viel Aehnlichkeit habe.

Eigenschaften des Peru-Balsams.

Der Perubalsam, wie er jetzt nach Europa gebracht wird, bildet keine unter sich verschiedene Arten. Er ist eine scheinbar öligharzige, syrupdicke, rothschwärzliche oder röthlich dunkelbraune, fast undurchsichtige, in dünnen Schichten jedoch durchscheinende, sauer reagirende Flüssigkeit, von anfänglich mildem, hierauf erwärmendem, im Schlunde stark brennenden, bitterlich gewürzhaften, gerade nicht angenehmen Geschmacke, aber von angenehmem vanilleartigen Geruche. Spec. Gew. 1,14—1,16. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein, er klebt nicht, lässt sich auch zwischen den Fingern nicht zu Fäden ziehen. Bei der Destillation mit Wasser giebt er kein flüchtiges Oel. Er ist mit Chloroform und mit wasserfreiem Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, dagegen gebraucht er zu seiner Lösung 6 Th. 90proc. Weingeist. Die weingeistige Lösung macht mit der Zeit einen fahlfarbigen geringen Bodensatz. In weingeisthaltigem Aether ist er völlig löslich. Benzin, Petroleumäther, Aether lösen daraus das kaum gelbliche oder farblose Perubalsamöl (Cinnameïn), welches bis zu 45 Proc. im Perubalsam vertreten ist. Schwefelkohlenstoff löst den Perubalsam bis auf einen geringen braunen flockigen Harzrückstand mit gelber

Farbe und klar. Wasserfreier Weingeist und Chloroform mischen sich mit dem Balsam in jedem Verhältniss. Fettes Oel, ausser Ricinusöl, löst der Balsam wenig, Ricinusöl nimmt er bis zu 15 Proc. auf, ohne dass daraus eine trübe Mischung entsteht. 100 Th. des Balsams, mit warmem Wasser übergossen, sollen durch 7,5 Th. kryst. Natroncarbonat wenigstens gesättigt werden.

Der Perubalsam besteht aus verschiedenen festen und flüssigen Harz- und Oelstoffen, Zimmtsäure, Cinnameïn, Myroxylin, Myrospermin, extraktivstoffähnlicher Materie und Feuchtigkeit. Das Cinnameïn (Zimmtsäure-Benzyläther) ist eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, in Wasser unlöslich, löslich aber in Weingeist, Petroleumäther und Aether. Es steht seiner Natur nach zwischen den Fetten und ätherischen Oelen. Bei 300° destillirt es zum Theil unverändert über. Mit Kalihydrat behandelt zerfällt es in Zimmtsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und eine ölige Flüssigkeit, Peruvin genannt. Durch Oxydation wird das Peruvin in Bittermandelöl umgewandelt.

Anwendung.

Die Wirkung des Perubalsams gleicht der im Ganzen des Kopaïvabalsams, ist aber weit milder. Man giebt ihn innerlich zu 10—30 Tropfen rein oder in Emulsionen bei chronischen Schleimflüssen der Respirations- und Urogenitalorgane. Aeusserlich dient er gegen chronische schuppige Ausschläge, Scabies, Hautfinnen, Frostbeulen, eiternde Brustwarzen, torpide Geschwüre, Gangraena. Der Benzoë ähnlich wirkt er einigermaassen fäulnisswidrig und desinficirend. Der Perubalsam ist ein beliebtes Räuchermittel.

Prüfung des Peru-Balsams.

1) Verfälschungsmittel sind Weingeist, flüchtige Oele, fette Oele, besonders Ricinusöl, Copaivabalsam, Canadabalsam (spr. kännĕdäbalsam), Asphalt. Die vornehmlichste Prüfung geschieht mit Petroläther. In einen Reagircylinder giebt man circa 2,5 Gm. Perubalsam und 6—7 CC. Petroläther, verschliesst den Cylinder mit dem Finger und schüttelt recht kräftig um. Hierbei hängt sich überall an die Wandung des Gefässes ungleichmässig eine braune, schwer flüssige Masse an, welche sich, nachdem man den Petroläther in ein Porcellanschälchen abgegossen hat, auch noch 1—2 Minuten in dieser Situation verhält, ehe sie zusammenfliesst. Ist dagegen diese Masse dünnflüssig oder hängt sie sich der Gefässwandung nicht in besagter Form an, sammelt sie sich nach dem Schütteln alsbald am Grunde des Petroläthers, so ist der Balsam verfälscht. Nach dem Umschütteln giesst man den Petroläther sofort ab. Dieser ist völlig klar, fast farblos oder doch nur sehr unbedeutend gelblich gefärbt, wenn der Perubalsam rein war. Ist der Petroläther trübe oder bildet er bald einen Bodensatz oder ist er gelb oder bräunlich oder braun gefärbt, so ist der Balsam verfälscht. Durch diese Probe wird jede nur mögliche Verfälschung sichtlich gemacht und hängt es dann von dem Untersucher ab, die Art der Verfälschung näher zu bestimmen.

2) Prüfung durch das spec. Gewicht. Diese ist anwendbar, weil die flüssigen Verfälschungsmittel den Balsam specifisch leichter machen. Man löst 25 Th. recht trocknes Chlornatrium in 115 Th. kaltem destill. Wasser, welche Lösung ungefähr ein spec. Gew. von 1,136 hat) und tropft von dem Balsam hinein, so dass der Tropfen hochfällt. Jeder Tropfen sinkt in rundlicher Form zu Boden, kommt er jedoch wieder an die Oberfläche der Lösung und breitet sich auf derselben, so ist irgend eine Fälschung sicher anzunehmen. Die Veränderung des spec. Gew. des Balsams, die durch Zumischung fetter Oele bewirkt wird, ist übrigens unbedeutend, weil sich eben der Balsam damit nur in einem Verhältniss von 7 bis 10 zu 1 zu einer conformen Flüssigkeit mischen lässt.

Eine Ausnahme macht Ricinusöl, mit welchem er sich auch in anderem Verhältnisse conform mischt.

Weingeist wird für sich oder in Form gesättigter Benzoëharz- oder Kanadabalsamlösung zugesetzt. Das spec. Gewicht des Balsams wird dadurch wenig geändert. Man giebt in ein Kölbchen die oben erwähnte Kochsalzlösung, 20 Gm. des Perubalsams und destillirt ungefähr 5 Gm. ab. Behufs Prüfung auf Weingeist versetzt man das Destillat mit 5 Tropfen dünner Aetzkalilauge und allmälig unter sanftem Schütteln mit einer mit Jod gesättigten Jodkaliumlösung bis zur schwachen gelbbräunlichen Färbung. Wenn diese Färbung nach einer Minute nicht verschwunden ist, so setzt man noch 1—2 Tropfen Kalilauge oder soviel davon dazu, bis Farblosigkeit eintritt. Es sammelt sich dann allmälig bei Gegenwart von Weingeist am Grunde der Flüssigkeit Jodoform in gelben Krystallen, unter dem Mikroskop an ihrer den Ordenssternen ähnlichen Form leicht zu erkennen. Lag eine Verfälschung mit flüchtigem Oele vor, so wird sich dieselbe durch Geruch und Geschmack im Destillat erkennen lassen. Die Probe, den fraglichen Perubalsam mit einem doppelten Volum Wasser zu schütteln, wobei der Weingeist das Volum des Wassers vermehrt, das Volum des Balsams aber geringer wird, scheitert an dem Hängenbleiben von Balsamtropfen innerhalb der Wasserschicht und in der Abgabe von natürlichen Balsambestandtheilen an das Wasser. Nur bei Gegenwart von vielem Weingeist ist die Probe anwendbar. Statt des Wassers nimmt besser Glycerin, nur muss man dann das Mischgefäss mit Kork verschlossen 10—15 Minuten in warmes Wasser von circa 40° stellen und nach dem Erkalten das Volumverhältniss beider Schichten beobachten. Zu beachten ist, dass hier die Zimmtsäure des Balsams in das Glycerin übergeht und dessen Volum entsprechend vermehrt.

Fettes Oel, Kanadabalsam, Copaivabalsam, ätherisches Oel lassen sich durch folgende Probe leicht erkennen. Wird der Perubalsam in einem Porcellanschälchen mit einem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure gehörig gemischt, wobei die Mischung unter Ausstossung von stechend riechenden Dämpfen sich erhitzt, und zum Erkalten bei Seite gestellt, so erstarrt die Mischung. Bei Gegenwart von fetten oder ätherischen Oelen, Copaivabalsam, Canadabalsam jedoch bleibt sie mehr oder weniger dickflüssig oder sehr weichschmierig. Nach dem Abwaschen mit Wasser soll sie erkaltet, wenn der Balsam rein war, eine härtliche oder weichbröcklige Substanz liefern, die beim Kneten mit den Fingern nicht klebt. War Copaivabalsam zugegen, so ist sie nicht bröcklig, leichter knetbar und beim Drücken zwischen den Fingern sehr klebrig (nach mehrstündigem Liegen mindert sich die Klebrigkeit). Mit fettem Oel verfälschter Balsam giebt in derselben Weise behandelt eine sehr weiche und klebrige Substanz. (Man soll auch die Löslichkeit des Balsams in dem 8—10fachen Volum höchstrektif. Weingeist prüfen. Fette Oele ausser Ricinusöl bleiben ungelöst zurück. Die Probe bestätigt sich nur in dem Falle, wenn der Balsam mit der möglichst grössten Menge fettem Oel beladen ist. Ebenso lässt sich der Geruch nach Akroleïn oder einem ätherischen Oel beim Erwärmen oder Erhitzen des Balsams schwer erkennen. Eines Theils wirkt der Geruch des Perubalsams verdeckend, anderen Theils reizen die Dämpfe desselben zu sehr zum Husten, um mit Ruhe die Geruchsnerven thätig zu erhalten).

Ein Asphaltgehalt ergiebt sich leicht beim Vermischen des Balsams mit Aether, dem man ungefähr ⅛ Weingeist zugesetzt hat. Gegenwärtiger Asphalt bleibt ungelöst und lässt sich auf einem Filter sammeln.

Balsamum Tolutanum.

Tolubalsam. Balsămum Tolutănum. Balsămum de Tolu. *Baume de Tolu. Baume d'Inde sec. Baume d'Amérique. Balsam of Tolu. Balsam of Gilead tree.*

Myroxylon toluiferum Humboldt, Bonpland et Kunth.
(Myrospermum toluiferum Richard.**)**

Eine harzige, frisch dickflüssige, durchsichtige, gelbe oder gelbliche Masse von lieblichem Geruch, aromatischem, einigermaassen süssem Geschmack, von Consistenz des Terpenthins; nach längerer Aufbewahrung oder alt ist der Balsam bräunlich, zuletzt braun, fest oder bisweilen krystallinisch. Er sei löslich in Aceton, Weingeist, Chloroform, Aetzkalilauge, unlöslich aber in Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Myroxy̆lon toluifĕrum Humboldt, Bonpland, Kunth.
Synon. *Myrospermum toluiferum* Richard.
Fam. **Papilionacĕae.** Sexualsyst. **Decandria Monogynia.**

Dieser den Tolubalsam liefernde Baum wächst auf den Bergzügen der Nordküste Südamerikas, am unteren Gebiete des Magdalenenstromes, auf Hochebenen von Tolu bei Toropol und Villa Tekasuan. Aus den Einschnitten, welche man in den Stamm dieses Baumes macht, fliesst der Balsam von der Consistenz unseres Terpenthins heraus. Er wird in kleinen Kürbisschalen, Blechbüchsen oder irdenen Gefässen aufgefangen und so in den Haudel gebracht.

Er kommt in zwei verschiedenen Consistenzformen in den Handel, entweder von Terpenthinconsistenz oder fest. Erstere Sorte, Brasilianische genannt, bildet eine halbflüssige. terpenthinähnliche, klebrige Masse von der Farbe des Copaivabalsams. Die feste Sorte, Tolu- oder Carthagenawaare, ist ein sprödes, in der Wärme leicht erweichendes, bei circa 60° schmelzendes, mehr oder weniger durchscheinendes, gelb- oder rothbraunes Harz von körnigem oder krystallinischem Aussehen.

Beide Tolubalsamarten sind von aromatischem, wenig kratzendem Geschmack und haben einen sehr angenehmen Geruch, der dem des Perubalsams ähnlich ist, beim Erwärmen aber mehr hervortritt. Sie sind in Weingeist, Chloroform, Aetzlaugen völlig, zum grössten Theile in Aether löslich, doch unlöslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung reagirt sauer.

Bestandtheile sind Tolen (spr. tolehn) $= C^{16} H^{16}$, ein dünnflüssiges, bei 170° siedendes Oel von Elemigeruch, Zimmtsäure, Benzoësäure, Harze.

Der Tolubalsam wird wie der Perubalsam angewendet und besonders bei chronischen Catarrhen in Gaben von 0,3—1,0 Gm. innerlich gegeben. Die concentrirte ätherweingeistige Tinktur benutzt man zum Lackiren der Pillen. Häufig mischt man ihn zu wohlriechenden Räuchermitteln.

Unreinigkeiten, wie Sand, organische Theile setzen sich in der ätherweingeistigen Lösung ab. Eine Beimischung von verdicktem Liquidambar verräth sich beim Kauen des Tolubalsams, der dadurch einen scharfen und kratzend bitteren Geschmack annimmt. Fichtenharz, Terpenthine etc. lassen sich leicht durch Benzin aus dem Tolubalsam bei gelinder Digestionswärme ausziehen, da der Balsam (mit Ausnahme seines Gehaltes freier Säure) in Benzin unlöslich ist (HAGER). Beim Auflösen des reinen Balsams in lauwarmer Aetzkalilauge entwickelt sich ein Nelkengeruch (GEIGER), und der mit conc. Schwefelsäure zerriebene Balsam giebt eine rothe Flüssigkeit, welche keine Schwefligsäure entwickelt, was bei Gegenwart von Terpenthinharzen stattfindet (ULEX).

Prüfung des Tolu-Balsams.

Baryum chloratum.

Chlorbaryum. Barȳum chlorātum. Barȳta muriatĭca. Terra ponderōsa salīta. *Chlorure de Baryum. Muriate of baryte. Chloride of baryum.*

Es bilde durchscheinende, rhomboidische, tafelförmige oder lamellenförmige, farblose, an der Luft beständige Krystalle, löslich in zwei und einem halben Theile kaltem Wasser, so wie in anderthalb Theilen heissem Wasser. Die wässrige Lösung sei farblos, verändere Reagenspapier nicht, werde durch salpetersaures Silber und verdünnte Schwefelsäure reichlich gefällt, aber weder durch Schwefelammonium, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt.

Der mit den gepulverten Krystallen geschüttelte Weingeist darf weder ein zerfliessliches Salz daraus auflösen, noch mit rother Flamme brennen.

Geschichtliches.

Schwefelbaryum war ein Bestandtheil des Bononischen oder Bologneser Leuchtsteines (*lapis solaris*), welcher von dem Schuster VINCENTIUS CASCIOCOLUS 1602 in Bologna entdeckt und durch Glühen von gepulvertem Schwerspath (Barytsulfat) mit Firniss und Kohlenstaub bereitet wurde. SCHEELE erkannte 1774 die Baryterde, welche er einem Braunstein eingesprengt gefunden hatte, zuerst als eine besondere Erde, welche ein Jahr später von GAHN als Bestandtheil des Schwerspaths erkannt wurde. SCHEELE stellte bereits Barytcarbonat und Chlorbaryum dar, indem er Schwerspathpulver durch Glühen mit Kohle und Honig in Schwefelbaryum verwandelte, dieses durch Salzsäure zersetzte, aus der salzsauren Lösung mittelst Kalicarbonats Barytcarbonat fällte, welches er wiederum in Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) löste und dadurch in Chlorbaryum verwandelte.

BERZELIUS, PONTIN und DAVY stellten 1808 die metallische Grundlage der Baryterde, das Baryum dar. BERGMANN führte den Namen Schwererde (*terra ponderōsa*) ein wegen des Namens Schwerspath. GUYTON DE MORVEAU nannte die Schwererde Barote, welcher Namen später in Baryt umgesetzt wurde. Beide Benennungen sind aus dem griechischen βαρύς, schwer, abgeleitet. In neuerer Zeit schreibt man häufig ohne alle etymologische Begründung Barit und Barium.

Vorkommen in der Natur.

Chlorbaryum wird in der Natur nicht angetroffen. Ein häufiges Mineral dagegen ist der Schwerspath, schwefelsaure Baryterde. Man findet ihn krystallisirt in rhombischen 4seitigen Tafeln als Schwerspath oder amorph als Schwerspatherde. Die Bergwerke des Erzgebirges, Harzes und Thüringens liefern den Schwerspath, besonders den sogenannten schaligen, in grösster Menge, oft mit Kieselsäure, Strontianerde, den Oxyden des Eisens, Kupfers, Bleis, arsenigsauren Verbindungen verunreinigt. Für den pharmaceutischen oder vielmehr chemischen Gebrauch soll er aus milchweissen, festen, harten, am Rande durchscheinenden Stücken bestehen, welche beim Stossen im Mörser leicht zerbrechen und eine glänzend schimmernde flachmuschelartige oder schalige Bruchfläche zeigen, schnell erhitzt zerknistern, ohne dabei in ein Pulver zu zerfallen, und in starker Hitze schmelzen. Spec. Gew. 4,3—4,6. In weniger starken Lagern als der Schwerspath findet man den Witherit, kohlensaure Baryterde, auf Bleierz-führenden Gängen in England, Schlesien, Steyermark, im Salzburgischen. Er bildet schwere derbe krystallinische, dem Marmor ähnliche Massen oder auch kugelige, traubige, nierenförmige Aggregate, von lichtgrauer oder gelblicher, auch ockergelber Farbe. Spec. Gew. 4,3. In Säuren ist er unter Aufbrausen mehr oder weniger vollständig löslich unter Zurücklassung schwefelsauren Baryts. Ausser diesem enthält der Witherit noch grössere oder kleinere Mengen Strontian, Kalk, Magnesia, Mangan, Eisen, eingesprengt auch Bleierz. Seltener vorkommende Mineralien sind Barytocalcit (Baryt-Kalkcarbonat) von Alston Moore (spr. alstn muhr), Barytocalcit (Baryt-Kalksulfat) von Yorkshire (spr. johrkschir), Barytocölestin (Barytsulfat mit Strontiansulfat), Barytharmotom (Barytthonerdesilicat) etc. In der Asche der Vegetabilien findet man im Allgemeinen keinen Baryt, jedoch konnte ECKARD in der Asche eines auf barythaltigem Sandsteinboden gewachsenen Buchenholzes Baryt nachweisen.

Darstellung des Chlorbaryums.

So lange Chlorbaryum nur noch als Medicament und Reagens auf Schwefelsäure benutzt wurde, stellte man es häufig im pharmaceutischen Laboratorium dar und zwar aus dem Schwerspath. Dieser wurde fein lävigirt mit dem vierten Theile seines Gewichtes Holzkohle und mit dem achten Theile seines Gewichtes Leinöl oder Colophonium gemischt, in einem Tiegel anfangs gelind, später stärker erhitzt und endlich 3—4 Stunden stark geglüht, die geglühte Masse nach dem Erkalten gepulvert, nach Reservirung von circa $1/20$ des Pulvers mit einer 4fachen Menge Wasser übergossen und nun unter freiem Himmel oder unter einem gut ziehenden Schornsteine bis zum geringen Vorwalten mit Salzsäure versetzt. Dann wurde filtrirt, das Filtrat bis auf ein Drittel-Volum abgedampft und allmälig mit soviel von der filtrirten wässrigen Lösung aus dem vorhin zurückgehaltenen Pulver versetzt, als dadurch eine Abscheidung von Schwefelmetallen bewirkt wurde oder bis zur alkalischen Reaction. Die nun durch Filtration gereinigte Salzlösung wurde in porcellanenen oder steingutenen Gefässen bis zur Trockne abgedampft, in einer dreifachen Menge destill. Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach sauer gemacht, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Enthielt der Schwerspath Strontiansulfat oder Gyps, so war in der eingetrockneten Salzmasse auch Chlorstrontium oder Chlorcalcium vorhanden, welches man entweder mit der Mutterlauge aus der Krystallisation weggoss oder mit verdünntem Weingeist extrahirte, oder man versetzte die concentrirte Lösung des Salzes mit Weingeist, welches das Chlorbaryum als Krystallmehl ausfällte, Chlorstrontium und Chlorcalcium aber in Lösung behielt. Der chemische Vorgang bei vorstehender Darstellungsweise ist folgender:

Wird fein gepulverter Schwerspath, Barytsulfat oder schwefelsaures Baryumoxyd (BaO, SO^3) mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen gemischt an-

dauernd und heftig geglüht, so findet eine Desoxydation desselben statt, indem er unter Entweichen von Kohlenoxydgas (CO) in Schwefelbaryum (BaS) übergeht. BaO, SO^3 und 4 C geben BaS und 4 CO oder nach Ansicht der modernen Chemie

Baryumsulfat		Kohle		Baryumsulfid		Kohlenoxyd
$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Ba'' \end{matrix}\right\} O_2$	und	4 C	geben	$Ba''S$	und	4 CO.

Die geglühte Masse ist ein Gemisch von Schwefelbaryum, etwas Kohle und unzersetztem Schwerspath. Wasser löst daraus das Schwefelbaryum auf. Wird die Lösung desselben mit Chlorwasserstoffsäure (HCl) versetzt, so bildet sich Chlorbaryum (BaCl) und Schwefelwasserstoffgas (HS) entweicht. BaS und HCl geben BaCl und HS oder

Baryumsulfid		Chlorwasserstoffsäure		Baryumchlorid		Schwefelwasserstoffsäure
$Ba''S$	und	$2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$	geben	$Ba''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$	und	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S$

Nach dieser Operation wird filtrirt, um fremde erdige Unreinigkeiten und besonders die etwa gegenwärtigen Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelkupfer) zu entfernen, welche sich in der sauren Flüssigkeit als unlöslich abgeschieden haben. Die filtrirte saure Lösung dunstet beim Abdampfen einen Theil ihrer freien Säure ab und wird durch einen ferneren Zusatz von Schwefelbaryum neutral oder alkalisch. Es scheiden sich dann die aus neutralen oder alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (wie Eisen, Mangan) als Schwefelmetalle ab. Die nach Absonderung der Schwefelmetalle gewonnene Chlorbaryumlösung wird eingetrocknet, in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und zur Krystallisation gebracht. Es schiessen Chlorbaryumkrystalle (BaCl + 2HO) an, und in der sauren Mutterlauge bleiben Verunreinigungen, wie Chlorstrontium und Chlorcalcium, gelöst.

Nach Bucholz (1804) wurden 2 Th. feingepulverter Schwerspath und 1 Th. geschmolzenes Chlorcalcium geschmolzen und so lange (2 Stunden) in glühendem Fluss erhalten, bis eine Probe an einen feuchten Ort gelegt nicht mehr feucht wurde. Die durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtration und Eindampfen bis zur Trockne gewonnene Chlorbaryummasse wurde nun wiederum so lange in glühendem Fluss erhalten, bis alle Chloride der beigemischten Schwermetalle und Metalloide zersetzt oder verflüchtigt waren. Bei Glühung eines Gemisches schwefelsauren Baryumoxyds und Chlorcalciums findet ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile statt, und der Erfolg ist Chlorbaryum und schwefelsaures Calciumoxyd. BaO, SO^3 und CaCl geben BaCl und CaO, SO^3. Durch Glühen werden die Chloride des Eisens, Mangans, Kupfers, Antimons und Arsens theils verflüchtigt, theils wie das Eisen-, Mangan- und Kupferchlorid zersetzt und in Oxyde verwandelt.

Später zersetzte man den Schwerspath durch Kochung mit Kali- oder Natroncarbonatlösung und löste das dadurch gewonnene Barytcarbonat in Salzsäure. BaO, SO^3 und NaO, CO^2 gaben BaO, CO^2 und NaO, SO^3.

Alle diese Methoden der Darstellung boten zu wenige Vortheile, da die Zersetzung des Schwerspaths stets eine unvollkommene blieb, und die praktische Ausbeute oft kaum die Hälfte der theoretischen erreichte.

Nur eine von Kuhlmann angegebene Darstellungsmethode aus Schwerspath wird heute noch im Grossen ausgeführt. Sie besteht darin, dass man gemahlenen Schwerspath mit Kohle und dem unreinen Manganchlorür, welches als Rückstand der Chlorgasbereitung gesammelt wird, in Flammenöfen stark glüht.

Hierbei reducirt die Kohle die schwefelsaure Baryterde zu Schwefelbaryum und dieses setzt sich mit dem Manganchlorür zu Chlorbaryum und Schwefelmangan um. Letzteres ist in Wasser unlöslich.

Barytsulfat		Mangan-chlorür		Kohlenstoff		Chlor-baryum		Schwefel-mangan		Kohlen-oxyd
BaO, SO^3	und	$MnCl$	und	$4C$	geben	$BaCl$	und	MnS	und	$4CO$
Baryumsulfat		Mangan-protochlorid		Kohle		Baryum-chlorid		Mangan-sulfid		Kohlen-oxyd
$\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$	u.	$Mn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	u.	$4C$	geben	$Ba''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	u.	MnS	u.	$4CO$

Wenn die Lösung der Schmelze bräunlich ist und also Schwefelbaryum enthält, so wird dieses durch Manganchlorür zersetzt, und enthält sie Manganchlorür, so zersetzt man dieses durch Schwefelbaryumlösung.

Seit Auffindung ergiebiger Witheritlager bereitet man die Barytverbindungen meist nur aus diesem natürlichen Carbonat. 100 Th. Witherit werden gepulvert, mit gleichviel heissem Wasser angerührt und bei Digestionswärme allmälig mit roher Salzsäure (130—150 Th.) bis zur neutralen Lösung versetzt. Dann giebt man noch 10 Th. gepulverten Witherit hinzu und stellt einen halben Tag unter bisweiligem Umrühren an einem heissen Orte bei Seite. Giebt eine filtrirte Probe der Flüssigkeit mit Eichengerbsäurelösung eine violette Färbung, so ist auch Eisenchlorür vorhanden. Man macht die Flüssigkeit heiss und giebt allmälig kleine Portionen Chlorkalk (im Ganzen 1—1½ Th.) mit Wasser zum Brei gemacht hinzu, bis eine filtrirte Probe mit Eichengerbsäurelösung keine Reaction liefert. Dann wird filtrirt und die Lösung soweit eingedampft, bis einige Tropfen auf eine kalte Glastafel gebracht beim Erkalten Krystalle absetzen. Auf diesen Concentrationspunkt gebracht stellt man die Lösung behufs der Krystallisation bei Seite. Durch einmaliges Umkrystallisiren gewinnt man das Chlorbaryum ausreichend rein. Für Zwecke der chemischen Analyse reinigt man es noch dadurch, dass man das Salz aus der zweiten Krystallisation in 2 Th. heissem Wasser löst, die Lösung mit einem doppelten Volum Weingeist ausfällt und das daraus gesammelte Salz in einer geringen Menge Wasser löst und nochmals krystallisiren lässt. Der Weingeist, welcher Chlorstrontium und Chlorcalcium nebst kleinen Mengen Chlorbaryum enthält, wird durch Destillation wieder gewonnen.

Eigenschaften des kryst. Chlorbaryums. Das krystallisirte Chlorbaryum bildet geruchlose, luftbeständige, farblose wasserhelle, rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken oder glänzende Schuppen, von unangenehm bitterem, scharf salzigem Geschmack. Es ist in 2½ Th. kaltem, in 1½ Th. kochendem Wasser löslich, weniger löslich in Salzsäure-haltigem Wasser, unlöslich in concentrirter Salzsäure, fast nicht löslich in wasserfreiem Weingeist, etwas löslich in wasserhaltigem Weingeist. In der Hitze verlieren die Krystalle zuerst Krystallwasser und schmelzen endlich beim Glühen. (Chlorstrontium bildet nadelförmige sechsseitige, in weniger als gleichviel Wasser lösliche Krystalle).

Das krystallisirte Chlorbaryum enthält 2 Aeq. Krystallwasser. Seine Formel ist $BaCl + 2HO$ oder $Ba''Cl_2 + 2Aq$.

Prüfung des Chlorbaryums. Die wässrige Lösung des Chlorbaryums, welche völlig neutral sein muss, darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Schwefelammonium eine Veränderung erfahren oder getrübt werden, im anderen Falle liegt eine Verunreinigung mit Salzen von Schwermetallen (Blei, Kupfer, Eisen, Mangan) vor. Mehrere Chlorbaryumkrystalle zu Pulver zerrieben und mit absolutem Weingeist

geschüttelt sollen ein Filtrat geben, welches angezündet nicht mit rother (oder gelbrother) Farbe brennt, im anderen Falle liegt eine Verunreinigung mit Chlorstrontium (oder Chlorcalcium) vor. Die durch Strontian gefärbte Flamme ist purpurroth, die durch Kalkerde gefärbte gelbroth. Ein mit Chlorstrontium oder mit Chlorcalcium verunreinigtes Chlorbaryum ist feucht oder fühlt sich feucht an. Will man auf eine Beimischung von Alkalisalzen prüfen, so versetzt man die aus mehreren Krystallen bereitete Chlorbaryumlösung mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, schüttelt kräftig um, lässt einige Stunden stehen und filtrirt durch ein doppeltes Filter. Das Filtrat abgedampft und zuletzt stark erhitzt, darf keinen in Wasser löslichen Rückstand hinterlassen.

Anwendung des Chlorbaryums.

Chlorbaryum gehört, genau genommen, zu den scharfirritirenden Giften; 15,0 Gm. wirken sicherlich tödtlich und zwar unter Herzlähmung. Der in Wasser unlösliche Witherit, der sich im Magen zum Theil in Chlorbaryum verwandelt, wird in England mit Mehl gemischt als Ratten- und Mäusegift angewendet. (Gegengift schwefelsaures Natron). Das Chlorbaryum wird in Gaben von 0,05—0,15 Gm. selten noch als Antiscrophulosum und specifisches Resolvens bei Tuberkeln, Callositäten, festen und flüssigen Exsudaten, rheumatischen Gelenkentzündungen angewendet. In der chemischen Technik findet es theils unverändert (z. B. als Mittel gegen die Bildung des Kesselsteins), theils als Ausgangspunkt der Darstellung mehrerer Barytverbindungen eine starke Verwendung. Das Permanentweiss oder *Blanc fixe*, getrocknet oder noch feucht (*Blanc fixe en pâte*), ein blendendweisser Füllstoff für Papiermasse, Appreturen, Farbekörper, ist aus Chlorbaryum mittelst Schwefelsäure gefälltes Barytsulfat. Barytchlorat (chlorsaurer Baryt) liefert ein schönes Grünfeuer, Barytsulfit (schwefligsaurer B.) wird bei der Papierfabrikation, Barytsubchromat als gelber Farbekörper gebraucht.

Aufbewahrung des Chlorbaryums.

Da das Chlorbaryum ein luftbeständiges Salz ist, wäre über seine Aufbewahrung nichts zu erwähnen, wohl aber ist es zu tadeln, dass die Pharmakopöe unterliess, ihm in der Tabula C., dem Verzeichniss der mit Vorsicht aufzubewahrenden Arzneikörper, einen Platz anzuweisen. Wenn sie Bleiglätte, Jalapenknollen, Brechwein, *Tinctura Opii benzoica* und andere weniger giftige Substanzen in dieses Verzeichniss aufnahm, so lag für sie in Betreff des Chlorbaryums um so mehr eine Veranlassung dazu vor, als erst vor wenigen Jahren in der Nähe Berlins eine Chlorbaryumvergiftung mit tödtlichem Ausgange vorkam. Ein Prediger vom Lande hatte in einer sogenannten Apothekerwaarenhandlung statt Karlsbadersalz Chlorbaryum erhalten. Der Platz des Chlorbaryums unter den unschuldigen Arzneistoffen dürfte viele Aerzte und Apotheker zu der falschen Ansicht verleiten, dass auch dieses Salz ein höchst unschuldiges sei.

Benzinum.

Benzin. Benzīnum Petrolĕi.

Eine durch Destillation aus dem Amerikanischen Petroleum gewonnene Flüssigkeit.

Eine klare, farblose, eigenthümlich riechende, in Wasser ganz und gar nicht, in Weingeist und Aether leichter lösliche Flüssigkeit von 0,680 bis 0,700 specifischem Gewichte, welche bei 60—80° siedet und sehr feuerfangend ist.

Man sehe sich vor, dass es nicht mit einem durch trockne Destillation aus fossilen Hölzern bereiteten Benzin vermischt sei, was ebenso wie beim Petroleumäther erkannt wird.

Das Benzin, welches die Pharmakopöe recipirt hat, ist nicht das ursprünglich Benzin genannte Benzol, welches bei der trocknen Destillation der Steinkohlen gewonnen wird oder entsteht, wenn Weingeist- oder Essigsäuredämpfe über rothglühenden Bimstein geleitet, oder wenn Benzoësäure oder Phtalsäure mit Ueberschuss von Aetzkalk erhitzt werden, oder welches sich in den Produkten der trocknen Destillation der Chinasäure vorfindet, bei 80—85° C. siedet und bei 4° C. Wärme erstarrt, welches ferner in der organischen Chemie an der Spitze einer homologen Körperreihe steht, die man die aromatische zu benennen pflegt. Dieses Benzol von der Formel $C^{12}H^{6}$ oder C_6H_6 wird bekanntlich durch rauchende Salpetersäure in Nitrobenzol ($C_6H_5[NO_2]$) verwandelt, welches wiederum das hauptsächlichste Material zur Darstellung des Anilins bildet.

Der von der Pharmakopöe recipirte Körper hat mit dem vorerwähnten Benzol nur wenige physikalische Eigenschaften gemein, beide Substanzen differiren in ihren chemischen Eigenschaften so sehr, dass man sie als zwei ganz verschiedene Körper ansehen muss. Daher hat die Pharmakopöe auch nicht den heut allgemein von den Chemikern gebrauchten Namen Benzol, sondern den in der Technik für physikalisch dem Benzol ähnliche Körper beibehaltenen Namen Benzin an den Kopf der Charakteristik gestellt. In der Technik nennt man nämlich Benzin alle pyrogenen flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche bei einer Temperatur von 70—100° destilliren.

Im Handel unterscheidet man Steinkohlenbenzin (oder Benzol), Petroleumbenzin, Braunkohlenbenzin. Diese Arten pflegten bisher die Droguisten in ihren Preiscouranten mit den Nummern I, II, III zu bezeichnen. Da die Pharmakopöe durch das Synonym *Benzīnum Petrolĕi* die Art des Benzins genau bestimmt, so muss letzteres auch unter dem Namen Petroleumbenzin vom Droguisten bezogen werden. Das Braunkohlenbenzin hat einen widrigen Geruch und enthält gewöhnlich kleine Mengen geschwefelter Verbindungen. Auch der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Rectification des Steinkohlenbenzins zwischen 60—70° übergeht und als Benzin Nr. III. in den Handel kommt, hat einen üblen, lauchartigen Geruch. Das reine Steinkohlenbenzin oder Benzol hat dagegen einen nicht unangenehmen, einigermaassen an Rosen- und Chloroform erinnernden Geruch. Der Geruch des Petroleumbenzins ist eigenthümlich, aber doch leicht

erkennbar petroleumartig. Die Gewinnung dieser Waare ist bereits unter *Aether Petrolei* erwähnt.

Das Petroleumbenzin besteht aus mehreren Kohlenwasserstoffen, welche nicht näher gekannt sind, von welchen einige aber sich wie der Petroläther unter Einfluss von Wärme, Licht und Luft schnell verändern, specifisch schwerer werden und einen höheren Kochpunkt annehmen. Aus diesem Grunde werden die Petroleumbenzine des Handels nicht immer in Betreff des specifischen Gewichts und des Siedepunktes der Charakteristik, welche die Pharmakopöe giebt, entsprechen.

Die Prüfung des Petrolbenzins, um eine Verfälschung oder Unterschiebung von Braunkohlenbenzin zu entdecken, ist dieselbe wie von Petroläther, S. 204, angegeben ist. Was daselbst über Aufbewahrung, Einfassen, Dispensation sich erwähnt findet, muss auch auf das Benzin angewendet werden, mit der Rücksicht, dass dieses letztere etwas weniger flüchtig ist.

Anwendung des Benzins.

Die ersten therapeutischen Experimente und Erfahrungen, welche man mit Benzin machte, haben wohl nur eine Beziehung zum Steinkohlenbenzin oder dem Benzol, denn die anderen Benzine kamen später in den Handel. Ob nun Steinkohlenbenzin und Petrolbenzin sich therapeutisch gegenseitig ersetzen, ist in Rücksicht auf die Divergenz in ihrem chemischen Verhalten sehr fraglich, und scheint es, als ob die Verfasser der Pharmakopöe diesen Punkt entweder nicht Zeit hatten, zu erwägen oder ihn auch nicht kannten. Das Benzin soll den Blutumlauf beschleunigen, die Thätigkeit der Haut und der Schleimhäute anregen, die Harnabsonderung vermehren, gährungswidrig wirken und ein Gift für Hautparasiten, überhaupt für alle kleinen thierischen Gebilde sein. Man giebt es zu 0,2—0,5—1,0 Gm. mehrmals täglich mit Arabischem Gummi und Zuckersaft zu einer Art Emulsion gemischt bei Trichiniasis (ohne rechten Nutzen), Eingeweidewürmern, manchen gastrischen Leiden. Aeusserlich wendet man es mit Fett oder Oel vermischt zum Einreiben bei Scabies an. Klystire mischt man aus 3,0—6,0 Gm. und 400,0 Gm. schleimigen Aufgüssen. Auch zur Inhalation gegen Keuchhusten hat man es versucht. Im gewöhnlichen Leben ist es ein vorzügliches Mittel zur Tödtung der Wanzen, Läuse, Flöhe und zum Ausmachen von Fett- und Harzflecken. Seine Verwendung in Stelle des Terpenthinöls bei Darstellung von Lacken und Firnissen ist eine sehr beschränkte geblieben. Benzindampf ist der Gesundheit weniger zuträglich als Terpenthinöldampf.

Benzoë.

Benzoë. Benzoëharz. Resina Benzoë. Asa dulcis. *Benjoin. Gum benzoin. Benzoin.*

Styrax Benzoïn Dryander (**Benzoïn officinale** Hayne).

Entweder eine aus unter einander zusammengeklebten, aussen gelbbraunen oder aus röthlich gelben, innen milchweissen, glänzenden, sehr angenehm vanilleartig riechenden Körnern bestehende Masse oder eine feste, röthlich-braune Masse mit weit blasseren eingesprengten Körnern.

Man hüte sich vor Verwechselung mit dem sogenannten Penang- oder Sumatra-Benzoëharz, welches fast weisslich und glanzlos ist und aus zahlreichen, weisslichen, einer blassbraunen spärlichen Masse eingebetteten Stücken besteht, einen Storax-Geruch hat und mit Wasser und gebranntem Kalk gekocht auf Zusatz von übermangansaurem Kali einen Geruch nach Bittermandelöl ausgiebt.

Styrax Benzoïn Dryander.

Syn. *Benzoïn officinale* Hayne.

Fam. **Styraceae.** Sexualsyst. **Decandria Monogynia** L.

Die echte Benzoë fliesst als ein weisser, beim Trocknen an der Luft sich bräunender Saft aus der verwundeten Rinde des vorbenannten Benzoëstoraxbaumes, welcher in Hinterindien, Cochinchina, Siam und auf Sumatra zu Hause ist.

Im Handel unterscheidet man die Benzoë je nach ihrem Gehalt an Benzoësäure oder Zimmtsäure, die Pharmakopöe lässt jedoch nur das Benzoësäure haltende Harz zu.

Handelssorten der Benzoë.

I. Benzoësäure enthaltende Benzoë. Unter dem Mikroskop erkennt man die prismatischen Krystalle der Benzoësäure. Geruch vanilleartig.

a. Siamesische Mandelbenzoë, *Benzoë amigdaloïdes*, ist reich an Benzoësäure und die officinelle Sorte. Sie besteht vorwaltend aus weissen, später bräunlich werdenden, wachsglänzenden Stücken, welche in eine braunrothe glänzende Harzmasse eingesprengt sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 90°. Die ausgesuchten Mandeln dieser Sorte kommen auch als *Benzoë in lacrimis* in unregelmässigen, mehr oder weniger platten, blassröthlichgelben, innen weissen wachsglänzenden, spröden, bei 75—80° schmelzenden Stücken in den Handel, enthalten aber weniger Benzoësäure. Das spec. Gew. der Siam-Benzoë 1,16—1,17.

b. Kalkutta-Benzoë, Blockbenzoë, *Benzoë in sortis*, *Benzoë in massis.* Sie besteht aus grossen spröden, schmutzig-rothbraunen, im Bruch porösen, harzglänzenden Massen, durchsprengt mit zahlreichen kleinen helleren Thränen, durchmischt mit Pflanzentrümmern. Spec. Gew. 1,10—1,12.

II. Zimmtsäure enthaltende Benzoë. Geruch storaxähnlich.

a. Penang- oder Sumatra-Benzoë bildet bleich-chokoladenbraune, fast matte Massen mit einer überwiegenden Menge eingesprengter weisser Mandeln. Sie ist von schönem Aussehen, hat aber einen storaxähnlichen Geruch und ist nur für Parfümeriezwecke brauchbar. Sie enthält neben Benzoësäure Zimmtsäure oder nur Zimmtsäure.

Verhalten der Benzoë gegen Lösungsmittel.

Die Benzoë ist in Chloroform sehr wenig, in Aether nur zum Theil, in Weingeist gänzlich löslich. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser wird das Harz ausgeschieden. In conc. Schwefelsäure löst sie sich carminroth, dann mit Wasser vermischt färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett oder lilafarben. Petroleumäther entzieht der trocknen gepulverten Benzoë nur Benzoësäure.

Prüfung der Benzoë auf Zimmtsäuregehalt.

Behufs Prüfung der Benzoë auf Zimmtsäure-Gehalt zerreibt man 3—4 Gm. des Harzes mit kaltem Wasser zu einem Brei, setzt mehr Wasser hinzu, erwärmt in einem Kasserol bis fast zum Kochen und filtrirt heiss. Wenn das Filtrat durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme bis auf 7—9 Gm. einge-

dampft ist, erhitzt man es bis zum Kochen und versetzt es entweder mit einer koncentrirten Lösung des übermangansauren Kalis oder mit Bleisuperoxyd. Ein Bittermandelölgeruch, der sich sofort entwickelt, beweist die Gegenwart der Zimmtsäure.

Nach STOLZE enthält eine gute Benzoë in 1000 Th.: Spuren flüchtigen Oels, 271 gelbes, in absolutem Aether lösliches Harz, 505,25 braunes in absolutem Aether unlösliches Harz, 194,25 Benzoësäure, 2,5 Extractivstoff, 26 Unreinigkeiten, Feuchtigkeit. Vergl. auch Acidum benzoicum. 100 Th. in Weingeist gelöste Benzoë müssen mindestens 6,6 Gm. wasserleeres Natroncarbonat in Wasser gelöst sättigen, was annähernd 15 Proc. Benzoësäuregehalt entspricht.

Anwendung der Benzoë.

Die Benzoë wird selten in Stelle der Benzoësäure in Pillen oder Emulsionen gegeben. Aeusserlich in weingeistiger Lösung zeigt sie fäulnisswidrige Eigenschaften und ist sie wohl zum Theil wegen des Benzoësäuregehalts ein mildes Antisepticum und Desinficiens, daher ein bewährtes Wundmittel. Ausser zur Darstellung der Benzoësäure wird sie besonders zu cosmetischen und Räucher-Mitteln verwendet. Die Benzoëdämpfe reizen stark die Luftwege uud bewirken heftiges Husten.

Bismuthum subnitricum.

Basisches salpetersaures Wismuthoxyd. Wismuthweiss. Bismūthum subnitrĭcum. Bismuthum hydrĭco-nitrĭcum. Magisterĭum Bismuthi. *Sousazotate de bismuth. Magistère de bismuth. Sousnitrate de bismuth. Blanc de bismuth. Subnitrate of bismuth. White pearl ash. Magistery of bismuth.*

Nimm: Reine Salpetersäure neun (9) Theile. Nachdem sie in einen Glaskolben gegeben sind, setze ihnen nach und nach zwei (2) Theile grobgepulvertes Wismuth hinzu und unterstütze die Einwirkung gegen das Ende der Lösung durch gelinde Wärme. Wenn keine salpetrigsauren Dämpfe mehr hervortreten, füge man so viel destillirtes Wasser hinzu, als einem halben Theile der Flüssigkeit gleichkommt oder bis ein weisser Niederschlag zu entstehen anfängt. Hierauf lasse man die Flüssigkeit absetzen, giesse sie ab und dampfe sie bis zur Krystallisation ein oder bis das Gewicht der Lösung das Dreifache des angewendeten Metalls beträgt.

Von den Krystallen, welche mit einer kleinen Menge mittelst etwas Salpetersäure angesäuerten Wassers abgewaschen und sorgfältig zerrieben sind, werde ein (1) Theil mit vier (4) Theilen destillirtem Wasser gemischt, die Mischung in ein Gefäss, welches einundzwanzig (21) Theile heisses destillirtes Wasser enthält, ausgegossen und tüchtig umgerührt. Den dadurch entstandenen Niederschlag sammele man, sobald er erkaltet ist, sofort in einem Filter, wasche ihn nicht zuviel mit

Wasser aus und trockne ihn in einer Wärme, welche 30° nicht übersteigt.

Es sei ein sehr weisses krystallinisches Pulver, welches mit Wasser befeuchtet blaues Reagenspapier röthen und von Salpetersäure oder Salzsäure klar ohne Aufbrausen gelöst werden muss. Die mittelst Salpetersäure bewirkte und mit etwas Wasser verdünnte Lösung werde weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersauren Baryt, noch auch durch verdünnte Schwefelsäure getrübt. Die unter Kochen des Pulvers mit einem zehnfachen Gewicht verdünnter Essigsäure gewonnene, mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit darf beim Abdampfen in einer porcellanenen Schale keinen Rückstand hinterlassen. Mit überschüssiger Aetzkalilauge erhitzt gebe es eine Flüssigkeit, welche Ammon nicht ausgiebt und dann mit Wasser verdünnt und filtrirt durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt wird. Zur Prüfung, ob es von arseniger Säure frei ist, erhitze man das Präparat mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist, dann prüfe man es mit dem Sechsfachen Wassers verdünnt in derselben Weise wie die reine Salzsäure.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches.

Gegen Ende des 17. Jahrhunderts verkaufte NICOLAS LEMERY das Wismuthmagisterium als ein Geheimmittel gegen Magenkrampf, Migräne und andere Nervenleiden. Er that dies, um seine Familie zu erhalten. Obgleich ein geschätzter Chemiker, so musste er doch, da er Calvinist*) war, Frankreich verlassen, und gerieth er dadurch in bedrängte Umstände, welche ihn nöthigten, sein neues Arzneimittel als Geheimmittel zu behandeln. Vierzig Jahre später wurde die Bereitungsmethode zwar bekannt, dennoch hielt man es für Wismuthoxyd, bis VALENTIN ROSE in Berlin und BUCHOLZ in Erfurt Anfangs dieses Jahrhunderts die Zusammensetzung nachwiesen.

Das Wismuthmetall war schon den Alten bekannt, welche es jedoch mit Zinn oder Blei verwechselten. BASILINUS VALENTINUS im 15. und AGRICOLA im 16. Jahrhundert haben es zuerst als ein von Zinn und Blei verschiedenes Metall erkannt. Letzterer nannte es Bisemutum, PARACELSUS aber Wisemut.

Vorkommen des Wismuths.

In der Natur findet man das Wismuthmetall oft gediegen, meist in rhomboëdrischen Formen, auf Gängen in dem Ur- und Uebergangsgebirge, besonders im Granit und Thonschiefer mit Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Silbererzen. Mit Sauerstoff und Schwefel verbunden findet es sich jedoch selten und wenig als Wismuthocher (Wismuthoxyd), Wismuthglanz (Schwefelwismuth), Nadelerz (geschwefeltes Wismuth, Kupfer und Blei).

Gewinnung des Wismuthmetalls.

In grossen Mengen wird das Wismuth im Sächsischen Erzgebirge durch Aussaigern, Ausschmelzen, aus den Erzen, in welchen es sich metallisch eingesprengt befindet, dargestellt. Diese Arbeit wird in eisernen Cylindern oder Röhren, welche in geneigter Lage in einem Ofen liegen, ausgeführt. Die vordere tiefliegende Röhrenmündung wird mit einem Deckel, welcher eine Oeffnung zum Ausfliessen für das geschmolzene Wismuth enthält, verschlossen. Nachdem die Röhren mit dem Erze gefüllt sind, wird die höher liegende Röhrenmündung bedeckt und bei schwacher Rothglühhitze das Wismuth-

---

*) Er wurde später katholisch und dann Mitglied der Akademie.

metall ausgeschmolzen, welches durch die erwähnte Deckelöffnung in untergestellte eiserne Kessel abfliesst. Die Einfüllmündungen der Röhren werden dann geöffnet, die Röhren von dem tauben Erze wieder befreit und mit frischem Erze gefüllt, so dass die Aussaigerung ohne Unterbrechung vor sich geht.

Wismuth des Handels.

Das im Handel vorkommende Wismuth ist nicht rein, sondern enthält bis zu 15 Proc. verschiedene fremde Metalle und Metalloide, wie Arsen, Antimon, Blei, Silber, Eisen etc., welche es bei der Aussaigerung aus den Erzen aufgenommen hat. Als vor circa 30 Jahren durch das MARSH'sche Verfahren die Nachweisung des Arsens erleichtert wurde, fand man, dass das Wismuthsubnitrat gewöhnlich Arsen enthalte. Es lag also nahe, das käufliche Wismuth vor der Verarbeitung zu Subnitrat vom Arsengehalt zu befreien. Man gab zu diesem Zwecke eine Menge Vorschriften, z. B. stundenlange Schmelzung mit 6 Proc. Kalinitrat; Schmelzung von 100 gepulv. Wismuth mit 15 wasserfreiem Natroncarbonat und 2 Schwefel. In beiden Fällen sollte das Arsen in die Schlacke übergehen, im ersteren Falle als Arsensäure, im anderen Falle als Arsensulfid. Wie RIECKHER sattsam nachgewiesen hat und wie ich durch meine Versuche auch bestätigt fand, lässt sich auf diese Weise das Wismuth wohl zum grösseren Theile, aber nie vollständig vom Arsen befreien. Diesen Umstand hat auch unsere Pharmakopöe bei Fassung der Vorschrift zum Wismuthsubnitrat als einen unvermeidlichen angesehen, denn sie spricht nur von Wismuthmetall, ohne die Bedingung des Freiseins von Arsen daran zu knüpfen. Jedenfalls wird sie bedacht gewesen sein, das unvermeidliche Arsen im Laufe der Bereitung des Subnitrats zu beseitigen; — keineswegs oder richtiger nur auf halbem Wege. Wahrscheinlich waren die Verfasser der Pharmakopöe von dem vor 20 Jahren aufgetauchten Glauben behaftet, dass das Arsen bei der Ueberführung des Wismuths in krystallisirtes neutrales Nitrat (Ternitrat) in der Mutterlauge zurückbleibe. Allerdings bleibt ein grösserer Theil Wismutharseniat in der Mutterlauge, ein nicht unbedeutender geht aber auch in die Krystalle über. Die Vorschrift hat die Beseitigung des Arsens scheinbar mehr in die Hand des Arbeiters gegeben; darüber weiter unten bei Besprechung der Darstellung.

Darstellung des Wismuthsubnitrats.

Wird eine Wismuthnitratlösung mit vielem Wasser verdünnt, so zerfällt das Nitrat in ein basisches unlösliches und ein saures in Lösung bleibendes Salz, oder wenn man will, in ein basisches Salz und freie Säure, welche basisches Salz in Lösung zurückhält. Das basische Salz ist das in Rede stehende Medicament. Temperatur, Wassermenge und andere Umstände haben bei der Darstellung Einfluss auf seine äussere Form, Beschaffenheit und chemische Constitution, ohne es jedoch dadurch in seiner medicinischen Wirkung, so weit die Erfahrung lehrt, abzuändern.

In einen Stehkolben oder ein anderes passendes Glasgefäss giebt man 2 Th. arsenfreies, in einem reinen eisernen oder messingenen Mörser zu erbsengrossen Stücken und grobem Pulver zerstossenes Wismuth und übergiesst es mit 9 Th. reiner Salpetersäure. Diese Quantität Säure ist mehr denn genügend, die Lösung des Metalls zu bewirken. Wismuth (Bi) wird von der Salpetersäure (NO^5) in der Art gelöst, dass 1/4 der letzteren 3 Aeq. Sauerstoff an das Metall abgiebt, dasselbe in Wismuthoxyd (BiO^3) verwandelnd, und dann als Stickoxydgas (NO^2) entweicht. Das entstandene Wismuthoxyd vereinigt sich mit den übrigen 3/4 der Salpetersäure zu neutralem Wismuthoxyd. Das austretende Stickoxydgas (NO^2) oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Untersalpetersäure (NO^4), als solche rothbraune Dämpfe bildend. Bi und $4NO^5$ bilden $BiO^3 + 3NO^5$ und NO^2. — NO^2 und 2O (aus der Luft) bilden NO^4, oder nach Ansicht der modernen Chemie:

Wismuth		Salpetersäure		Wismuthnitrat		Wasser		Stickstoffoxyd
2 Bi	u.	$8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$	geben	$2\left(\begin{matrix}(NO_2)_3\\Bi\end{matrix}\Big\} O_3\right)$	u.	$4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$	u.	2 (NO).

Stickstoffoxyd		Sauerstoff		Untersalpetersäureanhydrid
2 (NO)	und	$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$	geben	$2\,(NO^2)$.

Zur Auflösung von 2 Th. Wismuth sind 2,06 Th. wasserleere Salpetersäure oder 2,4 Th. Salpetersäurehydrat nöthig.

$$\begin{matrix} Bi & & 4\,NO^5 & & & & \\ 210 & : & (4 \times 54 = 216) & = & 2\text{ Th.} & : & x\,(=2{,}06). \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} Bi & & 4\,(NO^5, HO) & & & & \\ 210 & : & (4 \times 63 = 252) & = & 2\text{ Th.} & : & x\,(=2{,}4). \end{matrix}$$

Von der officinellen Salpetersäure, welche 30 Proc. Säurehydrat enthält, sind also (30 : 100 = 2,4 : x =) 8 Th. erforderlich. Die entweichenden Stickoxyddämpfe reissen jedoch stets etwas Salpetersäure mit sich fort, so dass ein mässiger Ueberschuss derselben gerechtfertigt ist. Das mitunter üblich gewesene Verfahren, erst eine ungenügende Menge Säure auf das Wismuth zu giessen und dann die nöthige Menge durch allmäliges Nachgiessen zu completiren, ist verwerflich. Bei Mangel an Säure giebt nämlich das neutrale Wismuthsalz einen Theil seiner Säure an das noch ungelöste Metall theils zu dessen Oxydirung, theils zu dessen Salzbildung ab, und es entsteht ein basisches Wismuthsalz, das sich als weisses Pulver abscheidet und zu dessen Lösung Wärme und verhältnissmässig überschüssige Salpetersäure nöthig wird. Ferner darf man nur gegen das Ende der Lösung erwärmen, denn in Folge der Erwärmung von Anfang an verflüchtigt sich mehr Salpetersäure, und enthält das Wismuth etwas Schwefelmetall, so wird auch Schwefelsäure erzeugt, die das Präparat verunreinigt.

Die Lösung nimmt bei mittlerer Temperatur (15—20° C.) ihren ruhigen Fortgang, erwärmt sich dabei von selbst, und erst gegen das Ende der Operation vervollständigt man sie durch gelindes Erwärmen.

Hatte man unreines Wismuthmetall aufgelöst, so geht Arsen als arsenige Säure und Arsensäure in die Lösung über, ein etwaiger Antimongehalt bleibt aber als Antimonoxyd ungelöst zurück, auch Schwefel, herrührend von den das Wismuth begleitenden Schwefelmetallen. Geschieht die Lösung unter Wärmeanwendung, so bildet sich, wie schon erwähnt ist, aus dem Schwefel etwas Schwefelsäure, und die Lösung wird mit schwefelsaurem Wismuthoxyd verunreinigt. Kupfer, Eisen, Mangan, Blei, Silber gehen in die Lösung über und diese erscheint daher gelblich, grünlich, blau oder weiss trübe. Das weisse Trübende ist, wenn nach Vorschrift gearbeitet wurde, Wismutharseniat (arsensaures Wismuthoxyd). Starke Spuren dieses Arseniats gehen in die saure Flüssigkeit über.

Die Wismuthlösung soll nun nach der Vorschrift mit einem halben Volum destill. Wasser oder soweit verdünnt werden, bis eine Trübung beginnt, sich einzustellen. Die *Pharm. Borussica*, welcher diese Vorschrift entnommen ist, liess diese Verdünnung vornehmen, um die ätzende Flüssigkeit zu einer Filtration durch Papier geschickt zu machen. Ob nun die *Pharm. Germanica* auch nur diesen Zweck im Auge hatte, oder ob sie annahm, dass mit der Verdünnung bis zum Trübewerden auch eine völlige Abscheidung des Wismutharseniats erfolge, lässt sich nicht mit Sicherheit erkennen. Sie hätte sagen müssen „man verdünne, bis eine starke Trübung erfolgt", dann läge in ihrer Absicht kein Zweifel. An diesem Punkte der Darstellung des Wismuthsubnitrats liegt es in

der Hand, die Lösung von dem Arseniat oder Subarseniat des Wismuths zu befreien. Dieses Salz ist selbst in saurer Flüssigkeit weit schwerer löslich, als das Wismuthsubnitrat und scheidet daher zuerst aus. Es ist daher nothwendig, die Verdünnung so weit zu treiben, dass nicht nur das Subarseniat ganz, sondern auch etwas Subnitrat mit niederfällt, um so mehr, als dieser Niederschlag wieder verwendbar ist.

Will man kein Papier als Filter benutzen, so kann man auch durch Collodiumwolle (Colloxylin) coliren, nicht aber durch Asbest, wie vorgeschlagen ist, denn dieser zwar feuerbeständige Faserstoff ist für eine stark saure Flüssigkeit nicht so intact, wie man gewöhnlich glaubt.

Die klare Metalllösung wird nun zur Krystallisation gebracht. Ein Abdampfen bis zum Krystallisationspunkt, wo ein mit einem Glasstäbchen herausgenommener Tropfen zu Krystallnadeln gesteht, ist mit Vorsicht zu handhaben, denn beim Erkalten erstarrt dann die ganze Masse, von der sich kaum etwas Mutterlauge abgiessen lässt. Besser verfährt man genau nach der Vorschrift, die Lösung in einem porcellanenen Kasserol bis fast auf ein halbes Volum (die Lösung aus 2 Th. Metall bis auf 6 Th.) bei mässiger Wärme einzuengen und dann bei Seite zu stellen. Nach Verlauf von 36 Stunden giesst man die Mutterlauge in ein anderes Kasserol, engt sie um 1/3 ihres Volums ein und stellt sie 2 Tage bei Seite. Die Mutterlauge, welche man hier abgiesst, beträgt nicht viel. Man hebt sie vorläufig mit Rücksicht auf die unten gegebene Anweisung zur Verwerthung der Abfälle und Rückstände auf.

Die aus beiden Krystallisationen gesammelten Krystalle, welche in Bezug auf Verunreinigungen mit Blei, Kupfer etc. als ziemlich rein angesehen werden können, werden in ein porcellanenes Perforat gegeben und mit ungefähr 2 Th. einer kalten Mischung aus 3 Th. destill. Wasser und 1 Th. Salpetersäure abgespült. Nachdem man sie hat völlig abtropfen lassen, breitet man sie auf einer flachen Porcellanschale aus und lässt sie bedeckt trocken werden. 2 Th. Wismuth geben circa 4,2 Th. Salzkrystalle.

Die Krystalle sind das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd, Wismuthnitrat ($BiO^3, 3NO^5 + 9HO$), welches auf 1 Aeq. Base 3 Aeq. Säure enthält und sehr sauer reagirt, aber desswegen neutral genannt wird, weil der Sauerstoff der Säure, wie in anderen neutralen salpetersauren Salzen, gleich dem Fünffachen des Sauerstoffs der Base ist.

Die Krystalle werden gewogen, 1 Th. derselben in einem aussen und innen sehr reinen porcellanenen Mixturmörser zerrieben und mit 4 Th. destill. Wasser angerührt alsbald in einen steinzeugnen Topf, welcher 21 Th. fast kochend heisses Wasser enthält, in der Art geschüttet, dass man erst das Pistill und dann den Mörser in dieses Wasser untertaucht und abspült. Mit einem reinen hölzernen Stabe oder einem Glasstabe rührt man mehrere Male fleissig um, und nachdem das Ganze erkaltet ist und der Niederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die Flüssigkeit erst klar ab (das Abgegossene hebt man aber auf) und bringt den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder bei grösserer Menge auf ein farbloses mit destill. Wasser angefeuchtetes Colatorium von Leinwand, wäscht mit etwas destill. Wasser (10—15 Th.) nach, drückt den Krystallbrei aus und trocknet ihn auf flachen Tellern ohne Papierunterlage an einem dunklen und vor Schwefelwasserstoff geschützten Orte, dessen Temperatur 30° C. nicht überschreiten darf oder an einem lauwarmen Orte. Das Wasser, worin die Fällung geschieht, muss kochend heiss sein. Der Niederschlag ist dann schwer und setzt sich in kurzer Zeit und vollständig ab. Das Präcipitat aus kalter Flüssigkeit ist in seiner chemischen Zusammensetzung und in der Form seiner Krystallchen wesentlich verschieden. Es bildet perlmutterglänzende Schüppchen, setzt sich

weniger schnell ab, ist auch voluminöser. Der Anfangs entstehende Niederschlag, welcher aus 1 Aeq. Wismuthoxyd, 1 Aeq. Salpetersäure und 2 Aeq. Wasser ($= BiO^3, NO^5, 2HO$) besteht, geht mit der Menge kalten Wassers in Berührung allmälig in ein basischeres Salz (z. B. $5BiO^3, 4NO^5, 9HO$) über. Dieser allmälige Uebergang verursacht die Bildung grösserer Krystallchen (in Säulenform), und der Niederschlag wird grobkörniger und schwerer. Bei Fällung mit heissem Wasser dagegen wird dieser Uebergang schnell herbeigeführt, und man erhält ein feinkörnigeres und weit lockeres Präparat, das quantitativ nur etwas weniger beträgt. Das Auswaschen des Niederschlages soll, wie schon bemerkt ist, nur mit wenigem Wasser geschehen, weil viel Wasser die Zersetzung des Niederschlages und die Bildung einer noch weit basischeren Verbindung veranlasst. Damit das Präparat nicht Krystallwasser verliere, darf es höchstens bei lauer Wärme getrocknet werden. 10 Th. Wismuthmetall geben, nach Vorschrift der *Pharm. Germanica* behandelt, beinahe 11 Th. Wismuthsubnitrat.

Verwerthung der Abfälle.

Die letzte Mutterlauge aus der Krystallisation, das saure Wasser, womit man die Krystalle abwusch, die von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeiten, den vor der Filtration der Metalllösung beim Verdünnen mit Wasser gesammelten Niederschlag giebt man in einen Topf und setzt Natroncarbonatlösung hinzu, bis zur starken Alkalinität, sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn noch feucht mit dünner Aetzkali- oder Aetznatronlauge im Ueberschuss, digerirt eine Stunde, wäscht ihn dann gut aus und trocknet ihn. Er ist dann ein arsen- und bleifreies Wismuthoxyd. Enthielte er Kupfer- oder Silberoxyd, so muss man ihn noch mit Aetzammon behandeln. Dann lässt er sich zur Darstellung anderer Wismuthsalze verwenden.

Die Darstellung des Wismuthpräcipitats im pharm. Laboratorium bietet keinen besonderen Vortheil.

500 Gm. reines Wismuth	18,0	Mark.
2250 „ selbstbereit. reine Salpetersäure . .	0,9	„
30 Liter destill. Wasser	1,0	„
kohlensaures Natron, Gefässe, Feuerung etc. .	0,6	„
Summa	20,5	Mark.

Gewonnen wurden

533 Gm. Wismuthpräcipitat	19,2	Mark.
90 „ Wismuthmetall aus den Abgängen .	3,3	„
Summa	22,5	Mark.

Käufliches reines Wismuthmetall und Präcipitat sind im Vorstehenden von gleichem Kaufwerthe angenommen.

Eigenschaften des Wismuthsubnitrats.

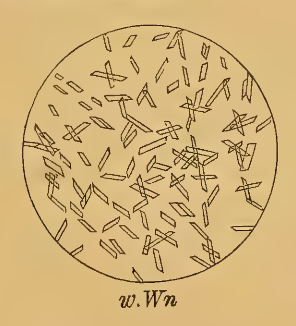
Das officinelle basische Wismuthnitrat ist ein geruch- und fast geschmackloses lockeres schneeweisses krystallinisches Pulver, welches unter starker Vergrösserung aus mehr oder weniger glänzenden, farblosen, krystallinischen Nadeln besteht. Gegen feuchtes Lackmuspapier verhält es sich sauer. Vom Sonnenlichte wird es nicht verändert (am Lichte grau werdendes Wismuthsubnitrat enthält Chlorsilber). Bis zu 100° erhitzt verliert es seinen Wassergehalt, weiter erhitzt verliert es ohne zu schmelzen seinen Säuregehalt und wird zu Wismuthoxyd. Die Bestandtheile sind Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser. Das Verhältniss dieser Stoffe in dem Präparate ist nicht immer ein und dasselbe. Der Wismuthoxydgehalt variirt zwischen 79 bis 81 Proc. Die Formel

des officinellen Salzes ist nach DUFLOS $4 BiO^3, 3 NO^5 + 9 HO$, das Aequivalentgewicht 1179.

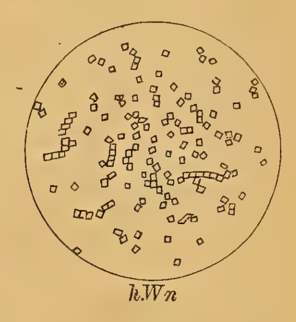
Die Krystalle, welche man durch Eindampfen und Krystallisirenlassen einer Lösung des Wismuths in Salpetersäure erhält, bilden farblose 6 bis 8seitige Säulen, die schon bei gelindem Erwärmen in ihrem Krystallwasser zerfliessen. Sie bestehen aus 1 Aeq. Wismuthoxyd, 3 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Wasser. Die Formel dieser Salzverbindung ist $BiO^3, 3 NO^5 + 9 HO$. Dieses Wismuthnitrat *(Bismuthum trisnitricum)* wird als ein neutrales Salz betrachtet, weil der Sauerstoff der Säure, wie in anderen neutralen salpetersauren Salzen, das 5fache der Sauerstoffmenge der Basis beträgt. Wird 1 Th. des neutralen Wismuthnitrats mit ungefähr 20—30 Th. kaltem Wasser, oder eine gesättigte salpetersaure Wismuthlösung aus 1 Th. Wismuth mit 30 bis 50 Th. kaltem Wasser gemischt, so scheidet sich ein lockerer Niederschlag ab, welcher in seiner Zusammensetzung der Formel $BiO^3, NO^5 + 2 HO$ entspricht. Er besteht aus perlmutterglänzenden Schüppchen. Längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung zerfallen diese in kleine rhombische Prismen, welche nach der Formel $5 BiO^3, 4 NO^5 + 9 HO$ zusammengesetzt sind. Diese letztere Verbindung erzeugt sich auch, wenn das neutrale Wismuthnitrat oder seine Lösung mit heissem Wasser gemischt wird. Wird diese Verbindung ferner mit vielem Wasser ausgewaschen, so bleibt ein Salz zurück, welches nach der Formel $4 BiO^3, 3 NO^5 + 9 HO$ zusammengesetzt ist und welches auch alsbald bei der Fällung aus kochend heisser Lösung entsteht.


k.Wn

Wismuthsubnitrat aus kalter Flüssigkeit gefällt. 120fache Vergr.


w.Wn

Wismuthsubnitrat aus warmer Flüssigkeit gefällt. 120fache Vergr.


h.Wn

Wismuthsubnitrat aus kochendheisser Flüssigkeit gefällt. 120fache Vergr.

Prüfung des Wismuthsubnitrats.

Ob das Wismuthsubnitrat aus kochendheisser oder kalter Flüssigkeit gefällt ist, beantwortet das Mikroskop. Es muss sich in der 5fachen Menge reiner Salpetersäure (von circa 1,180 spec. Gew.) unter Erwärmen leicht ohne alles Aufbrausen auflösen, gegenfalls enthält es kohlensaure Verbindungen oder Stoffe, welche nicht in Salpetersäure löslich sind (Schwerspath, Talkstein). Diese starksaure Auflösung wird mit dem 4—5fachen Volum destill. Wasser verdünnt und filtrirt. Ein Theil des Filtrats darf durch salpetersaure Silbernitratlösung, Barytnitratlösung und schwefelsaure Natronsulfatlösung keine Fällung erleiden, widrigen Falls ist es mit Chlor-, Schwefelsäure- und Bleiverbindungen verunreinigt. Eine kleine Menge des Präparats (circa 1,0 Gm.) mit einer zehnfachen Menge verdünnter Essigsäure gekocht, die Abkochung abgegossen und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt, giebt ein Filtrat, welches in einem Porcellanschälchen abgedampft keinen Rückstand hinterlässt (Kalkerde, Magnesia). Eine dritte kleine Menge soll mit Aetzkalilauge übergossen keine

Ammondämpfe ausgeben, welche man durch einen mit Essigsäure benetzten Glasstab, welchen man der Mischung nähert, an den sich bildenden Nebeln erkennt. Salzsäure statt der Essigsäure reagirt zu scharf. Da die Pharmakopöe in dem destillirten Wasser Spuren Ammon zulässt, so kann das Präparat, welches auch trocken an der Luft liegend aus dieser Ammon begierig aufnimmt, möglicher Weise Spuren Ammon enthalten. Die mit der Kalilauge übergossene Probe soll mit Wasser gemischt oder verdünnt auf ein Filtrum gegeben und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt werden. Eine Färbung oder Trübung zeigt eine Verunreinigung mit Blei, Eisen, Zink an. Behufs Prüfung auf eine Verunreinigung mit Arsen soll man eine kleine Menge des Präparats (circa 0,5 Gm.) mit gleichviel (15—20 Tropfen) conc. Schwefelsäure so lange erwärmen, bis alle Salpetersäure verdampft ist, dann mit einer sechsfachen Menge Wasser verdünnen und nach dem Modus, wie ein solcher unter *Acidum hydrochloricum* angegeben ist, behandeln. Da hier eine Reaction auf Schwefligsäure wegfällt, so kann der mit Bleiacetatlösung befeuchtete Baumwollenpfropf selbstverständlich wegbleiben. Auch hat die Pharmakopöe zu wenig Säure vorgeschrieben. Es ist richtiger, den salpetersäurefreien Rückstand mit circa der 10fachen Menge verdünnter arsenfreier Schwefelsäure aufzunehmen und mit einer reichlichen Menge reinem Zink zu versehen.

Anwendung des Wismuthsubnitrats.

Das Wismuthsubnitrat wird zu 0,1—1,0—2,0 Gm. und mehr pro dosi in spastischen Leiden, wie Epilepsie, Magenkrampf, Krampfkolik, chronischem Erbrechen, ferner bei Magenerweichung, Verdauungsschwäche, Diarrhöe, äusserlich zu Kehlkopfpulvern, als desinficirendes und die Eiterung verbesserndes Einstreupulver in Wunden, auf Brandwunden, in Salbenmischungen etc. angewendet. In sehr grossen Gaben bewirkt es Erbrechen, Stuhlverstopfung, Schwindel, Angst, Betäubung, Convulsionen. Es färbt die Stühle schwarz. Vor 30 Jahren noch gab man dies Präparat in weit geringeren, circa $1/5$ so grossen Dosen, da es auch in dieser Menge Heilerfolg erwies. Seitdem jedoch die Pharmakopöen die Verunreinigung mit Arsen daraus verbannten, war der Heilerfolg ein geringerer, und man stieg in der Dosis bis auf das 5—6fache. Was dem Wismuthsubnitrat in früherer Zeit Ruf verschaffte, verdankte es allein seinem Gehalt an Wismuthsubarseniat. Diese Verhältnisse führe ich an, um die Widersprüche der Aerzte in Wirkung und Dosisgrösse aufzuklären. Dem reinen Wismuthsubnitrat wohnen sicher nur wenig medicinische Kräfte bei, es wirkt jedoch chemisch und wird z. B. da, wo in den Verdauungswegen eine Schwefelwasserstoffbildung stattfindet, eine überraschende Wirkung zeigen, indem es dieses Gas zersetzt, in Schwefelwismuth übergeht, und dann durch die dabei freiwerdende Salpetersäure tonisirend auf die erschlafften Schleimhäute, auf etwaige Geschwüre (wie bei Typhus) und andere Desorganisationen einwirkt.

Das neutrale Wismuthnitrat, *Bismuthum trisnitricum*, wird zuweilen auch als Arzneimittel angewendet und in Pulvern mit Zucker oder Gummi zu 0,2—0,4 Gm. gegeben.

Die QUESNEVILLE'sche *Crême de bismuth*, welche als eine französische Specialität Ruf hat, ist das frisch aus kalter Flüssigkeit gefällte, wenig ausgewaschene, noch feuchte Wismuthsubnitrat. Es wird besonders gegen Diarrhöe zu 5—10 Gm. in 100 Gm. Zuckersyrup vertheilt, alle 2 Stunden einen Kaffeelöffel, gegeben.

Den in England vielgebrauchten *Liquor Citratis bismuthico-ammoniaci* stellt man dadurch her, dass man 9 Gm. Subnitrat unter gelindem Erwärmen in soviel reiner Salpetersäure (34 Gm.) löst, als gerade dazu nöthig ist, diese Lösung mit 12 Gm. Citronensäure in einer dreifachen Menge Wasser gelöst ver-

setzt, die Mischung dann mit Aetzammon neutral macht und nun das Ganze mit Wasser bis auf 150 Gm. verdünnt.

Das Wismuthnitrat ist endlich ein passender Ersatz der Bleisalze als Haarfärbemittel. In einem Kölbchen übergiesst man 10 Gm. des Wismuthnitrats mit 150 Gm. Glycerin, erwärmt und setzt nach und nach Aetzkalilauge zu, bis unter Umschütteln und Digestion im Wasserbade Lösung erfolgt ist. Ein grosser Ueberschuss Aetzkali ist sorgsam zu vermeiden. Dann tröpfelt man etwas Citronensäurelösung hinzu, bis nur noch eine schwach alkalische Reaction verbleibt und verdünnt endlich mit Pomeranzenblüthenwasser bis auf 300 Gm.

Bismuthum valerianicum.

Baldriansaures Wismuthoxyd. Wismuth sublvalerianat. *Valérianate (Sous-valérianate) de bismuth. Valerianate of bismuth.*

Nimm: Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd zweiunddreissig (32) Theile. Nachdem sie in einen porcellanenen Mörser gegeben und durch Zerreiben mit wenigem destillirtem Wasser in einen sehr zarten Brei verwandelt sind, mische man hinzu reines kohlensaures Natron zwölf (12) Theile, welche vorher in dreissig (30) Theilen destillirtem Wasser gelöst und mit neun (9) Theilen Baldriansäure vermischt sind.

Unter bisweiligem Umrühren digerire bei gelinder Wärme eine Stunde hindurch, dann sammele nach dem Erkalten den Niederschlag in einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus und trockne ihn an einem lauwarmen Orte auf einem Dachziegel.

Es sei ein weisses, nach Baldriansäure riechendes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure und in Salpetersäure jedoch lösliches Pulver. Die mit Salpetersäure bewirkte Lösung darf weder durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber getrübt werden. Ein Gramm des Pulvers wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet gebe durch Glühen ungefähr 0,79 Gramm Wismuthoxyd aus.

Dieses selten gebrauchte Präparat wurde vor einigen Decennien von GIOVANNI RHIGINI in den Arzneischatz eingeführt. Er gab dazu eine Vorschrift, welche auf die Verhältnisse unserer Pharmakopöe umgesetzt ungefähr lauten würde: Löse 2 Th. Wismuth in 8,5 Th. reiner Salpetersäure, verdünne die Lösung bis zum Erscheinen einer Trübung mit Wasser, filtrire und versetze das Filtrat mit Natronvalerianatlösung, so dass eine vollständige gegenseitige Zersetzung stattfindet. Unsere Pharmakopöe hat eine von DUFLOS gegebene Vorschrift aufgenommen, welche in so fern abweicht, als sie das fertige Wismuthsubnitrat mit einem Natronvalerianat behandelt, welches einen starken Ueberschuss Natroncarbonat enthält, und zwar aus dem Grunde, weil das officinelle Wismuthsubnitrat $^3/_{12}$ oder $^1/_4$ saures Salz, das Valerianat aber ein $^2/_9$ saures

Salz ist. Der Urheber der Vorschrift mag von folgendem Schema ausgegangen sein:

Wismuth $^3/_{12}$nitrat — Natronvalerianat — kryst. Natroncarbonat

$$3\,(4\,BiO^3, 3\,NO^5 + 9\,HO) \text{ und } 8\,(NaO, C^{10}H^9O^3) \text{ und } NaO, CO^2 + 10\,HO$$

Wismuth $^2/_9$valerianat — Natronnitrat — Kohlensäure

$$\text{geben } 4\,(3\,BiO^3, 2\,C^{10}H^9O^3 + 3\,HO) \text{ und } 9\,(NaO, NO^5) \text{ und } CO^2 \text{ u Aq.}$$

Kohlensäure entweicht nur zum Theil und in dem Niederschlage ist unter dem Mikroskop Carbonat neben Valerianat sehr gut zu unterscheiden. 32 Th. Wismuthsubnitrat geben gegen 34 Th. Valerianat aus.

Die Menge Wismuthoxyd, welche das Präparat beim Glühen ausgeben soll, ist auf das mindeste, der Formel des krystallinischen Wismuthsubvalerianats, $2\,BiO^3, C^{10}H^9O^3 + 3\,HO$ entsprechend, normirt. Das Präparat dieser Zusammensetzung giebt nämlich berechnet 79,5 Proc. Oxyd aus. Ein Präparat von dieser Zusammensetzung erhält man nun keinen Falls nach Vorschrift der Pharmakopöe, welches sich der Formel $3\,BiO^3, 2\,C^{10}H^9O^3 + 3\,HO$ nähert, aber berechnet 85,4 Proc., in Wirklichkeit (in einem Versuche) 83,2 Proc. Wismuthoxyd ausgiebt. Die Eigenschaften des officinellen Wismuthsubvalerianats hat die Pharmakopöe ausreichend angegeben.

Prüfung auf Reinheit.

Die mit Salpetersäure bewirkte Lösung soll sich weder auf Zusatz von Chlorbaryum- noch von Silbernitratlösung trüben, zum Beweise der Abwesenheit einer Verunreinigung mit Chlormetall oder Sulfat. Damit nicht durch eine Trübung in Folge Fällung von Wismuthchlorid oder Wismuthsubnitrat bei Zusatz der wässrigen Reagentien ein Irrthum sich einschleiche, ist es räthlich, das Wismuthsalz in circa der 7fachen Menge reiner Salpetersäure zu lösen und statt Chlorbaryum Barytnitrat anzuwenden. Eine Verunreinigung in Folge ungenügenden Auswaschens oder eine Substituirung von Wismuthsubnitrat hat die Pharmakopöe ganz übersehen. Zur Prüfung darauf übergiesst man eine Probe, welcher man einige Kupferschnitzel zugesetzt hat, mit concentrirter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Nitrat erfolgt sofort die Entwickelung der braunrothen Dämpfe der Untersalpetersäure. Oder man übergiesst das Präparat mit Indigolösung und etwas concentrirter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure findet Entfärbung statt.

Aufbewahrung des Wismuthsubvalerianats.

Die Valerianate der Schwermetalle haben die Eigenschaft, an der Luft Spuren der Valeriansäure abzudunsten. Auch das vorliegende Subvalerianat des Wismuths riecht nach Valeriansäure. Desshalb muss es in wohlverstopfter Flasche aufbewahrt werden.

Anwendung.

Das Wismuthvalerianat ist als Mittel gegen Nervenschmerzen, Magenschmerz, chronischen Magenkrampf und chronisches Herzklopfen empfohlen. Man giebt es zu 0,05—0,1 Gm. pro dosi in Pillen oder Pulvern mehrmals des Tages, Wenn RHIGINI mit diesem Mittel so herrliche Erfolge erzielte, welche von Anderen ganz vermisst werden, verdankte er dies vielleicht nur einem kleinem Arseniatgehalte seines Präparats, das er aus der Lösung des Wismuthmetalls in Salpetersäure direct darstellte.

Borax.

Borax. Natronbiborat. Natrum biborĭcum s. biboracĭcum. *Borax. Borate de soude. Biborate de soude. Borax. Biborate of soda.*

Weisse, harte, krystallinische Stücke oder prismatische Krystalle, löslich in zwölf bis funfzehn Theilen kaltem und in zwei Theilen kochendem Wasser, damit eine farblose, gelbes Reagenspapier bräunende Lösung gebend.

Die Lösung des Borax werde durch Schwefelwasserstoffwasser und durch kohlensaures Natron nicht verändert, auch mit Wasser weiter verdünnt weder durch Chlorbaryum noch durch salpetersaures Silber getrübt, oder ein etwa hierbei entstandener Niederschlag verschwinde auf Zusatz von Salpetersäure.

Geschichtliches.

Der Ursprung des Borax war in Europa lange Zeit unbekannt, bis GRILL ABRAHAMSON im Jahre 1772 solchen in krystallisirtem Zustande aus Ostindien nach Schweden schickte. Den Namen Borax fand man zuerst in den Schriften GEBER's. Den Alten scheint der Borax nicht bekannt gewesen zu sein, denn ihr Chrysokolla, welches sie beim Löthen des Goldes gebrauchten, soll ein aus Harn und Kupferoxyd bereitetes Salz gewesen sein.

Vorkommen des Borax.

Der natürliche Borax (*Borax nativus)* kommt hauptsächlich aus dem südlichen Asien, wo er theils aus der Erde wittert, theils aus dem Wasser einiger Seen (Tinkalseen in Tibet) an die Ufer in Krystallen sich ansetzt. Er führt den Namen Tinkal oder Pounxa. Der Tibetanische Borax ist trocken, hat die Form der Mannakörner oder kleiner stumpfeckiger Prismen, bedeckt mit einem von Erdharz durchdrungenen Mergel. Der Ostindische besteht in etwas eckigen, länglichen, grünlichweissen Stücken, welche man mit einer fetten schmierigen Substanz bedeckt, um die Krystalle vor dem Verwittern auf der See zu schützen. Der Chinesische Borax ist ziemlich rein. Auch in den Minen von Riquintipa und in der Nähe von Eskapa in Süd-Amerika wird Borax gegraben. Borax soll sogar krystallisirt in einem See von Lake county in Californien vorkommen und zwar in solcher Menge, dass während der trocknen Jahreszeit 1869 bei sehr niedrigem Wasserstande der abgelagerte Borax nach Art der Austernfischerei ausgebeutet werden konnte.

Darstellung des Borax.

In den Boraxraffinerien, namentlich Frankreichs, Hollands und Dänemarks, wird der rohe Borax gereinigt. Dies geschieht entweder durch wiederholtes Umkrystallisiren oder durch Abwaschen der unreinen fettigen Krystalle mit sehr verdünnter Kalkmilch, Nachspülen mit reinem Wasser und Umkrystallisiren der zurückbleibenden Krystalle, oder durch starkes Kochen der Lösung, Klären derselben mit Eiweiss, Filtration und Krystallisation etc. Der meiste Borax des Europäischen Handels wird aus der Toskanischen Borsäure (Sassolin, vergl. S. 47) durch Uebersättigung mit kohlensaurem Natron und durch Krystallisation dargestellt. In den Maremmen im Toscanischen entströmen aus Erdspalten dicke weisse kochendheisse Wasser-Dämpfe *(suffioni)* mit Borsäure geschwängert.

Auch diese natürlich vorkommende Borsäure wird im Grossen gesammelt und in den

Handel gebracht. Ueber diesen Borsäure enthaltenden Dampfquellen stehen steinerne Bassins (*a b*), so dass die 100—140° heissen Dämpfe in die Böden der Bassins direkt eintreten und von dem darin befindlichen Wasser verdichtet werden. Das mit Borsäure gesättigte Wasser befreit man durch Absetzenlassen von dem Schlamme, welchen die Suffionis



mit sich führen und dampft dann die Lösungen in bleiernen, terrassenförmig aufgestellten Pfannen (*c d*), die durch die Hitze der Suffionis geheizt werden, ein, lässt die Säure herauskrystallisiren etc. Diese rohe Borsäure enthält gegen 20 Proc. fremdartige Stoffe. In der Republik Ecuador (Südamerika) wird ein Fossil, das aus borsaurem Natron und borsaurer Kalkerde besteht, auf Borax verarbeitet.

Um recht grosse Boraxkrystalle zu erlangen, lässt man den Krystallisationsakt durch allmäliges Erkalten der Lösung vorschreiten. Die Krystallisirgefässe bestehen gewöhnlich aus Holz und sind innen mit Blei belegt. Früher waren es besonders die Venetianer, welche den rohen Borax raffinirten, daher der reine Borax auch Venetianischer heisst.

Handelssorten.

Im Handel unterscheidet man einen prismatischen Borax, welcher der officinelle ist und 47 Proc. Krystallwasser enthält, und einen oktaëdrischen mit 30,8 Proc. Krystallwasser, welcher jedoch nur in der Technik Anwendung findet. Der prismatische ist unter der Bezeichnung raffinirter Borax in die Preislisten der Droguisten aufgenommen.

Eigenschaften.

Der officinelle Borax bildet krystallinische Salzstücke oder ziemlich grosse Prismen oder schiefe rhombische Säulen. Er ist farblos, durchscheinend, glänzend, ziemlich hart, auf dem Bruche flachmuschlig und glänzend. Er ist in 12—15 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Der Geschmack ist mildsüsslich, kühlend, nachher laugenhaft. Er reagirt alkalisch und bräunt daher Kurkumapapier. Spec. Gew. 1,7. Mit der Luft in Berührung bedeckt er sich mit einem weissen Pulver und wird undurchsichtig (verwittert). Im Feuer schmilzt er leicht, bläht sich zu einer schneeweissen schwammigen Masse (*Borax calcinatus s. ustus*) auf, welche nach Verlust des sämmtlichen Krystallisationswassers bei Rothglühhitze zu einer farblosen zäheflüssigen Masse schmilzt und erkaltet ein wasserhelles sprödes Glas, Boraxglas, darstellt. Der geschmolzene Borax löst Metalloxyde auf und schützt Metalle wie ein Firniss vor Oxydation, daher wird er besonders zum Löthen der Metalle benutzt. Der Borax hat die besondere Eigenschaft, Schleime, wie z. B.

des Arab. Gummis, Saleps etc., zu verdicken und starr zu machen. Ein Zuckerzusatz hebt diese Eigenschaft auf.

Krystallisirt Borax aus einer concentrirten Lösung bei 56—80° C., so nimmt er eine oktaëdrische Krystallform an. Er enthält alsdann weniger Krystallwasser und hat ein spec. Gew. von 1,81. Die Krystalle sind härter und hängen fester aneinander, so dass sie eine klingende Masse bilden. In trockner Luft bleibt dieser Borax unverändert, in feuchter zieht er aber Wasser an und wird trübe.

Der wasserleere Borax ist eine Verbindung von 1 Aeq. Natriumoxyd und 2 Aeq. Borsäure oder Boraxsäure, also zweifach borsaures Natron, erhält daher die Formel $NaO, 2BO^3$ oder $B_4Na_2O_7$. Der prismatische enthält 10 Aeq. Krystallwasser, seine Formel ist $NaO, 2BO^3 + 10HO$, und der oktaëdrische enthält 5 Aeq. dieses Wassers, seine Formel ist also $NaO, 2BO^3 + 5HO$. Die Borsäure ist eine so schwache Säure, dass 2 Aeq. davon nicht die Alkalität eines Aeq. Natriumoxyd aufzuheben vermögen.

Prüfung des Borax.

Die wässrige Auflösung des Borax darf nicht durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden, im anderen Falle enthält er metallische Stoffe. Eine Trübung oder Fällung durch kohlensaures Natron zeigt erdige Salze, eine solche durch Chlorbaryumlösung zeigt schwefelsaure Salze an. Da aber auch die Borsäure mit Baryterde eine schwerlösliche Verbindung eingeht, so ist es nothwendig, die Lösung sehr verdünnt anzuwenden und zu versuchen, einen etwaigen Niederschlag durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen aufzulösen. Chlorverbindungen entdeckt man durch Silbernitratlösung in der dünneren, mit Salpetersäure sauer gemachten Boraxlösung. Entsteht etwa eine Trübung oder ein Niederschlag, welcher auch auf weiteren Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, so ist eine Verunreinigung mit Chlornatrium vorhanden. Beimischungen von Alaun und Steinsalzkrystallen sind schon öfter vorgekommen. Man muss also mehrere Krystalle behufs der Prüfung auflösen.

Anwendung.

Innerlich wendet man den Borax als Wehen- und Menstruation-beförderndes, diuretisches, säuretilgendes Mittel zu 0,5—1,5 Gm., äusserlich bei Mundschwämmen, Mundfäule, Diphtheritis, Mandelentzündung, Pityriasis, Frostbeulen etc. an. Weil der Borax die Eigenschaft besitzt in der Hitze Metalloxyde aufzulösen, gebraucht man ihn in der Technik zum Löthen, zur Darstellung von künstlichen Edelteinen, in der Chemie zu Löthrohrversuchen. Auch erweist er sich als ein gutes Conservationsmittel organischer Flüssigkeiten, welche leicht sauer werden.

Bromum.

Brom. *Brome. Bromine.*

Eine rothschwärzliche Flüssigkeit, kenntlich durch einen sehr scharfen, eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruch, von 2,95 bis 3,00 specifischem Gewicht, welche bei einer Wärme von 58 bis 63° siedet, aber auch schon

bei gewöhnlicher Temperatur gelbrothe, auf Augen und Athmungswerkzeuge gefährlich einwirkende Dämpfe ausstösst, in zweiunddreissig Theilen Wasser löslich, in Weingeist und Aether leicht löslich ist.

In Aetznatronlauge muss es vollständig löslich sein, welche Lösung auf Zumischung einer etwas vorwaltenden Menge rauchender Salpetersäure den damit geschüttelten Schwefelkohlenstoff nicht violett färben darf.

Man bewahre es in einer mit Glasstopfen äusserst dicht verschlossenen Flasche, welche von einem anderen grösseren gläsernen oder metallenen Gefäss eingeschlossen ist, vorsichtig auf.

Geschichtliches. Brom wurde im Jahre 1826 vom Apotheker BALARD in den Mutterlaugen der Salinen zu Montpellier entdeckt und als ein vom Chlor und Jod verschiedener Körper erkannt. Brom wurde anfangs Murid genannt, weil man es als Bestandtheil der Salzsoolen *(muriae)* entdeckt hatte, dann nannte man es wegen seines üblen Geruches Brom, von dem griechischen βρῶμος abgeleitet.

Vorkommen des Broms. Brom findet sich in der Natur nie frei, wohl aber an Basen wie Kalium, Natrium, Magnesium gebunden in grösster Menge im Meerwasser, dann besonders im Wasser des todten Meeres, in kleineren Mengen fast in allen Mineralwässern und besonders in einigen Kreuznacher Quellen. Die Stassfurter Salze enthalten es so reichlich, dass es daraus im Grossen dargestellt wird. SARPHATI fand es in mehreren Seethieren (*Spongia oculata*, *Gorgonia flabellum*). RABUTEAU wies Brom in der Asche des Harnes von Menschen und Hunden nach, welche nachweislich vorher keine Brompräparate erhalten hatten. In den Meer- und Strandpflanzen ist es reichlich vertreten. Stets findet es sich in Begleitung von Chlor- und Jodmetallen und diesen gegenüber meist in untergeordneter Menge.

Gewinnung des Broms. BALARD schied das Brom dadurch ab, dass er durch die bromhaltigen Mutterlaugen Chlor leitete und das dadurch frei gewordene Brom mit Aether aufnahm. Die heutige Gewinnung weicht in Betreff des ersten Theiles der Operation von der BALARD'schen wenig ab. Die Mutterlaugen bromhaltiger Salzsoolen werden durch Abdampfen in mässiger Wärme concentrirt und dann in bleiernen Destillirblasen entweder mit Braunstein (Manganhyperoxyd) und Salzsäure, oder auch unter Hineinleiten von Chlorgas der Destillation unterworfen. Das freie Chlor deplacirt das Brom (Na Br u. Cl geben NaCl u. Br), welches überdestillirt und sich in zwei bis drei unter sich verbundenen Recipienten, welche den WOULF'schen Flaschen ähnlich und von welchen die erste oder die beiden ersten leer sind, die letzte aber Natronlauge enthält, ansammelt. In den leeren Recipienten verdichten sich Wasser, etwas Brom, Chlorbrom und eine schwerer als Brom verdampfbare, noch nicht genau gekannte, aus den organischen Bestandtheilen der Mutterlaugen entstehende Bromverbindung, welche für Bromoform und Bromkohlenstoff gehalten wird; in dem letzten Recipienten werden die Bromdämpfe von der Natronlauge unter Bildung von Bromnatrium und Natronbromat (bromsaurem Natriumoxyd) aufgenommen.

Natriumoxyd		Brom		Bromnatrium		bromsaures Natriumoxyd.
6NaO	und	6Br	geben	5NaBr	und	NaO, BrO

oder

Natriumhydrat		Brom		Natriumbromid		Natriumbromat		Wasser
$6\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$	u.	$3\left(\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\Big)$	geben	$5\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\Big)$	u.	$\begin{matrix}BrO_2\\Na\end{matrix}\Big\}O$	u.	$3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$

Die mit Brom gesättigte Natronlauge wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand behufs Umwandlung des Natronbromats in Natriumbromid allein oder mit etwas Kohle

geglüht, dann mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen und das Brom in kaltgehaltenen Recipienten aufgefangen.

Die Umwandlung des bromsauren Natrons (Natronbromats) in Bromnatrium erklärt das Schema: NaO, BrO^5 zerfällt in $NaBr$ und $6\,O$ oder

$$\underset{\text{Natriumbromat}}{2\left(\begin{matrix}BrO_2\\ Na\end{matrix}\Big\}O\right)} \text{ zerfallen in } \underset{\text{Sauerstoff}}{3\left(\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\Big\}\right)} \text{ und } \underset{\text{Natriumbromid}}{2\left(\begin{matrix}Na\\ Br\end{matrix}\Big\}\right)}$$

Bei Destillation des Bromnatriums mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure findet folgender Process statt:

$$\underset{\text{Bromnatrium}}{NaBr} \text{ u. } \underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} \text{ u. } \underset{\text{Schwefelsäure}}{2SO^3} \text{ geb. } \underset{\text{Schwefelsaures Natron}}{NaO, SO^3} \text{ u. } \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul}}{MnO, SO^3} \text{ u. } \underset{\text{Brom}}{Br}$$

oder

$$\underset{\text{Natriumbromid}}{4\left(\begin{matrix}Na\\ Br\end{matrix}\Big\}\right)} \text{ u. } \underset{\text{Manganhyperoxyd}}{2Mn''O_2} \text{ u. } \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\left(\begin{matrix}SO_2''\\ H_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)} \text{ geb. } \underset{\text{Natriumsulfat}}{2\left(\begin{matrix}SO_2''\\ Na_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)} \text{ u. } \underset{\text{Mangansulfat}}{2\left(\begin{matrix}SO_2''\\ Mn''\end{matrix}\Big\}O_2\right)}$$

$$\text{u. } \underset{\text{Wasser}}{2\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O\right)} \text{ u. } \underset{\text{Brom}}{2\left(\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\Big\}\right)}$$

Die Mutterlaugen der Salinen zu Schönebeck bei Magdeburg und die Mutterlaugen von der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze sind reich an Brom und werden zur Bromdarstellung ausgenutzt. Das von Dr. Frank bei Stassfurt eingeführte Verfahren ist folgendes:

Die letzten bei Gewinnung des Chlorkaliums aus den Stassfurter Abraumsalzen fallenden Laugen, die ein spec. Gewicht von 1,32 und einen von 0,15 bis 0,35 Proc. wechselnden Bromgehalt haben, werden je nach ihrer Zusammensetzung mit Braunstein und Salzsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure in Blasen von in Theer gekochtem Sandstein durch direkt einströmenden Dampf erhitzt und das sich in Dampfform entwickelnde Brom zunächst in thönernen Kühlschlangen condensirt und mit dem gleichzeitig übergehenden Bromwasser in Woulf'schen Flaschen aufgefangen. Der hierzu verwendete Apparat hat in Aufstellung und Arrangement viel Aehnlichkeit mit den Chlorentwickelungsapparaten. Mit der Bromgewinnung ist gleichzeitig die Darstellung eines chemisch reinen Bromkaliums verbunden. Man erreicht dieses dadurch, dass man das in der ersten Woulf'schen Flasche nicht condensirte Brom, sowie das durch das Wasser nicht zersetzte Chlorbrom und das Chlor in eine zweite mit unreiner Natronlauge leitet, aus der es in eine dritte, die reine Kalilauge enthält, übergeht. Das Gemisch von Bromdampf, Chlorbrom und Chlor wird zunächst in der mit Natronlauge gefüllten Waschflasche vollständig absorbirt. Ist das Natron gesättigt und treten dann neue Mengen des Gasgemisches in die Waschflasche, so treibt das darin enthaltene Chlor das vom Natron aufgenommene Brom wieder aus, und es geht nun in die letzte mit Kalilauge gefüllte Flasche ein ganz reines chlorfreies Brom über. Ist die Kalilauge mit Brom gesättigt, so wird dieselbe durch neue ersetzt und das erhaltene Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kali durch Eindampfen und Glühen unter Zusatz von Kohle in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die Benutzung der in der mittleren Waschflasche enthaltenen Natronlauge darf indessen nicht soweit getrieben werden, bis alles Brom daraus entfernt ist, da sonst leicht etwas Chlor mit in die Kalilauge übergehen könnte. Ist die Natronwaschflüssigkeit nicht mehr brauchbar, so wird sie, um das darin enthaltene Brom wieder zu gewinnen, mit einem entsprechenden Zusatz von Salzsäure in die steinerne Blase zurückgegeben und dort ebenso wie die Rohlauge mit Braunsteinzusatz abdestillirt. In dieser Weise gelingt es, aus rohem Brom chemisch reines Bromkalium darzustellen, doch erfordert diese Methode eine grosse Aufmerksamkeit.

Das in der ersten Woulf'schen Flasche condensirte rohe Brom wird zunächst gewaschen und dann aus Glasretorten, die in mit Dampf geheizten Sandbädern liegen, nochmals rectificirt, wobei zur Beseitigung des etwa darin noch enthaltenen Chlors die

ersten Parthien, welche das flüchtige Chlorbrom enthalten, besonders aufgefangen werden. Die Retortenrückstände werden auf Bromoform verarbeitet. Dieses so gewonnene Brom ist nahezu chemisch rein, absolut frei von Jod und Bromoform und ganz trocken; es übertrifft daher sowohl das Französische als auch das Englische Brom und hat diese Sorten, welche stets Jod enthalten, für pharmaceutische und photographische Zwecke ganz verdrängt.

Eigenschaften des Broms.

Die Charakteristik, welche die Pharmakopöe vom Brom giebt, bedarf einiger Nachhilfe und Verbesserung. Das Brom bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit von tief rothbrauner Farbe, in dünnen Schichten hyacinthroth. Es ist sehr flüchtig und verdampft daher bei gewöhnlicher Temperatur, braungelbe Dämpfe ausschickend. Bei 7,3° Kälte erstarrt es zu grauen metallglänzenden Blättern, welche mit Jod Aehnlichkeit haben. Bei circa 60° siedet es. Sein spec. Gew. ist bei 15° 2,98. Der Bromdampf ist schwer und hat ein spec. Gew. von 5,4. Der Geruch des Broms ist chlorähnlich, erstickend und unangenehm. Der eingeathmete Dampf ist den Athmungswerkzeugen fast ebenso gefährlich und nachtheilig wie Chlordämpfe. Vergl. unter *Aqua chlorata* S. 277. Der Geschmack (des in Wasser gelösten Broms) ist chlorähnlich. Bei 0° verbindet sich Brom mit Wasser zu einem Hydrat, welches bei mittlerer Temperatur wieder in seine Bestandtheile zerfällt. Wasser löst circa 3 Proc. Brom, färbt sich damit orangegelb und verhält sich gegen organische Farben wie Chlorwasser. Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen Brom in reichlicher Menge. Die drei letzteren Flüssigkeiten, mit einer wässrigen, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt, entziehen letzterer das Brom. Stärkekleister wird durch Bromwasser gelb gefärbt (Chlor ist ohne Einwirkung darauf, Jod färbt blau oder violett). Mit Aetzammon in Wirkung tretend bildet sich unter Stickstoffgasentwickelung Bromammonium. Brom zerstört organische Substanzen ähnlich wie Chlor. Mit alkalischen Basen bildet Brom keine dem Chlorkalk entsprechende Verbindung.

Aufbewahrung des Broms.

Wegen der Flüchtigkeit des Broms auch bei gewöhnlicher und selbst niederer Temperatur pflegte man es mit einer Wasserschicht bedeckt in Flaschen mit eingeriebenen Glasstopfen aufzubewahren. Das Wasser verhindert aber die Verdampfung nicht, es sättigt sich nämlich mit Brom und dunstet dieses wieder aus. Ein einfacher Glasstopfen genügt nicht, den Austritt von Bromdämpfen zu verhindern. Am besten ist der Verschluss, bestehend in einer gläsernen Kapsel, welche man über den mit Glasstopfen geschlossenen Hals stülpt und die am untern Rande mit weichem Harzcerat bestrichen ist. Das in dieser Weise dicht geschlossene Gefäss setzt man in ein grosses mit dicht anliegendem Deckel versehenes Gefäss. Die Pharmakopöe verlangt ebenfalls ein Einsetzen des Bromgefässes in ein grösseres, entweder gläsernes oder metallenes (aus Weissblech gearbeitetes). Dass nun auch ein Porcellangefäss statt dieser Gefässe Anwendung finden kann, sollte man meinen. Sie erwähnt diese Art von Gefäss, obgleich die gebräuchlichere, nicht. Die Art der äusseren Gefässe anzugeben, bezweckte wohl nur die Zurückweisung von hölzernen oder Papp-Gefässen. Der Aufbewahrungsort ist der Keller und dort unter den mit Vorsicht aufzubewahrenden Substanzen, denn es ist unverdünnt ein irritirendes Gift wie das Jod.

Was in Betreff der Dispensation und die vorsichtige Handhabung des Chlor und Chlorwassers erwähnt wurde (S. 283), ist ebenfalls auf Brom anzuwenden wenn dieses auch um ein Geringes weniger flüchtig und den Lungen gefährlich zu sein scheint. Brom oder Bromwasser müssen in Flaschen mit gut schliessenden Glasstopfen abgegeben werden.

Prüfung des Broms.

Brom kann verunreinigt sein mit Chlor (Chlorbrom), Jod (Bromjod), Bromoform (Bromokohlenstoff), Blei (Bleibromid). Die Pharmakopöe hat nur die häufigere oder doch früher häufig vorgekommene Verunreinigung mit Jod im Auge gehabt. Sie lässt Brom in Aetzkalilauge lösen. Man giebt einige (5) CC. Aetzlauge in ein weites Reagirglas und setzt mehrere (15) Tropfen Brom hinzu und schüttelt. Es muss eine klare farblose Flüssigkeit resultiren, im anderen Falle ist eine Verunreinigung mit Bromkohlenstoff vorhanden. Diese klare Lösung soll man, nach Zusatz von rauchender Salpetersäure bis zum geringen Vorwalten, mit Schwefelkohlenstoff versetzen und schütteln. Bei Gegenwart von Jod soll sich der Schwefelkohlenstoff in der Ruhe violettfarbig abscheiden. Diese Probe ist theils gut, theils nicht gut, theils ist sie nicht dazu angethan, Spuren Jod nachzuweisen. Zunächst muss die Kalilauge verdünnt werden, weil sich erstens das sich bildende Kalibromat abscheiden und die Flüssigkeit trüben würde, zweitens bei Zusatz von rauchender Salpetersäure (welche stets ein unangenehmes und lästiges Reagens ist) eine enorme Erhitzung entsteht, welche ein längeres Abkühlen der Flüssigkeit erfordert, ehe der Schwefelkohlenstoffzusatz geschehen kann. Ferner ist ein Brom, welches mit Kalilauge eine ungefärbte oder vielmehr nicht gelbliche Lösung giebt, eine Seltenheit, und endlich ist diese Methode nur anwendbar, wenn mehr als Spuren Jod vorhanden sind. Obgleich aus Brommetallen durch rauchende Salpetersäure kein Brom abgeschieden wird, so entsteht doch Bromuntersalpetersäure, auch dadurch, dass Bromsäure gegenwärtig ist und in die Reaction eingreift. Die Bromuntersalpetersäure wird aber vom Schwefelkohlenstoff aufgenommen und färbt diesen tief orangeroth, welche Farbe die violette des Jods mehr oder weniger verdeckt.

Eine einfache und bequemer ausführbare Methode der Prüfung des Broms auf eine Verunreinigung mit Jod ist folgende: In ein fingerweites Reagirglas giebt man circa 4 CC. destill. Wasser, dazu 5—10 Tropfen Brom und dann unter gelindem Agitiren tropfenweise Aetzammon, bis die Flüssigkeit klar und farblos geworden ist. Hierbei entweicht unter Aufbrausen Stickstoff und die Flüssigkeit enthält Bromammonium. Diese Flüssigkeit macht man, wäre etwas zuviel Aetzammon zugesetzt, mit Salzsäure sauer, giebt einige CC. Eisenchloridlösung, dann circa 2 CC. Chloroform dazu und schüttelt ohne Vehemenz um. In der Ruhe scheidet sich das Chloroform farblos, bei Gegenwart von Jod aber violettfarbig ab.

Die Prüfung auf eine Verunreinigung mit Chlor oder Chlorbrom, welche die Pharmakopöe übrigens nicht fordert, geschieht in folgender Weise: Man durchschüttelt in einer kleinen Flasche mit Glasstopfen unter Abschluss hellen Sonnenlichtes circa 5 CC. Brom mit 15 CC. destill. Wasser, giebt dann von der decanthirten wässrigen Flüssigkeit circa 5 CC. in ein Reagirglas und durchschüttelt sie mit einem gleichen Volum Aether. Die wässrige farblose Schicht sondert man mit Hilfe eines Scheidetrichters von der gelben Aetherschicht, schüttelt sie nochmals mit circa ½ Volum Aether aus und trennt sie von dem Aether wie vorhin, um sie nun in einem weiten Reagirglase über einer Weingeistflamme bis fast zum Kochen zu erhitzen oder bis kein Aethergeruch mehr zu bemerken ist. Reagirt nun die Flüssigkeit sauer, so ist die Anwesenheit von Chlorwasserstoff oder von Chlorbrom wahrscheinlich. Man versetzt nun circa 3 CC. der Flüssigkeit mit circa 5 Tropfen Silbernitratlösung, dann nach kräftigem Durchschütteln mit circa 8 CC. Ammon sesquicarbonatlösung, kocht nun 2—3 Minuten, stellt, wenn nicht eine klare Lösung erfolgte, zum Absetzen bei Seite, decanthirt hierauf die klare ammoniakalische Flüssigkeit, bringt sie durch Abdampfen in einem Porcellanschälchen auf ein kleineres Volum, nimmt den Rückstand mit 10 CC. destill. Wasser auf und übersättigt sie

mit reiner chlorfreier Salpetersäure. Es entsteht ein Niederschlag oder eine starke weisse Trübung, wenn Chlorsilber vorhanden ist und von der Ammoncarbonatlösung gelöst worden war. Eine schwache opalisirende Trübung, welche die Flüssigkeit nicht undurchsichtig macht, rührt von einer Spur Bromsilber her. Dieses Prüfungsverfahren beruht auf der Löslichkeit des Chlorbroms in Wasser, sowie in dem Verhalten des Aethers gegen diese wässrige Lösung, derselben das Brom zu entziehen und das Chlor als Chlorwasserstoff im Wasser zurückzulassen, ferner auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in der kochenden Ammonsesquicarbonatlösung, welche Bromsilber nur in winzigen Spuren löst.

Bromoform (Bromkohlenstoff) wird sich durch kleine Tröpfchen zu erkennen geben, welche bei der Prüfung auf Jod nach dem Behandeln mit Aetzammon in der Flüssigkeit herumschwimmen und sich in der Ruhe am Grunde der Flüssigkeitsschicht ansammeln.

Bromblei bleibt beim Verdunsten einiger Tropfen Brom in einem Glasschälchen als Rückstand.

Anwendung. In Betreff der physiologischen Wirkung steht das Brom zwischen Chlor und Jod, dem ersteren sich mehr nähernd. Sein hoher Preis war bis vor Kurzem der therapeutischen Anwendung hinderlich, jetzt jedoch ist es ziemlich billig geworden, und es wird seine Anwendung in Stelle des Chlors als Zerstörungsmittel pseudomembranöser Gebilde und parasitischer Vegetationen bei Anginen, Croup, Soor, Diphtheritis, Keuchhusten etc. und als Desinficiens mehr Platz greifen. Man giebt es zu 0,005—0,01—0,05 Gm. in wässriger Lösung einige Male am Tage. Die *Aqua bromata* stellt man durch Mischung von 5,0 Gm. in 1000,0 Gm. destill. Wasser dar.*) 15—20 Tropfen davon werden mit 1 Esslöffel Wasser oder Zuckerwasser verdünnt gegeben. Der Gebrauch metallener Löffel ist zu vermeiden und das Bromwasser vor Licht zu schützen. Zu Einspritzungen in Geschwüre, Fisteln etc. verdünnt man das Bromwasser mit einem gleichen Volum Wasser. In Salben und Linimenten verbindet man es mit Bromkalium. In Mischungen mit freiem Ammon zersetzt es letzteres.

Eine weitere umfangreiche Verwendung findet Brom zur Darstellung von Bromkalium und anderen Bromiden. In der früher mehr geübten Daguerreotypie benutzte man es, die Empfindlichkeit der Platten zu erhöhen. In der technischen Chemie ersetzt es häufig weit vortheilhafter Chlor und Jod, besonders letzteres (denn sein Aequivalentgewicht ist 80, das des Jods 127, und Brom kostet das Kilogrm. circa 15 Mark, vom Jod 45 Mark). Daher wird es bei der Darstellung der Anilinfarben nach dem Verfahren von PERKINS und HOFMANN besonders herangezogen. Im chemischen Laboratorium ersetzt es in den meisten Fällen als Bromwasser (2 und 100 Wasser) das Chlorwasser und ist als Bromwasser ex tempore leicht hergestellt. Endlich eignet es sich als Desinficiens in Krankensälen besser als Chlorwasser, da es in Verdünnung mit Luft weniger den Respirationsorganen lästig fällt.

---

*) Die Darstellung kleiner Mengen Bromwasser ex tempore durch den Receptarius kann, da das Abwägen kleiner Brommengen seine Schwierigkeiten hat und für den Abwägenden lästig, für die Waage nachtheilig ist, in der Weise geschehen, dass man in ein Cylinderglas mit Glasstopfen, worin sich z. B. 20,0 Gm. kaltes destill. Wasser von mittlerer Temperatur befinden, circa 1,0 Gm. Brom oder soviel davon eingiesst, bis sich nach dem Umschütteln am Grunde der Wasserschicht einige Tropfen Brom ungelöst ansammeln. Von dem gelben decanthirten Wasser mischt man zur Darstellung von

100 Gm. Aq. bromata 15 Gm. mit 85 Gm. Aq. destill.
60 „ „ „ 9 „ „ 51 „ „ „
40 „ „ „ 6 „ „ 34 „ „ „

Bulbus Scillae.

Meerzwiebel. Radix Scillae. Radix Squillae. *Bulbe de Squille. Scille. Oignon de mer. Squill.*

Scilla maritima LINN. (**Urginëa Scilla** STEINHEIL.)

Die zerschnittenen, aus der Mitte entnommenen Schuppen der Zwiebel, getrocknet hornartig, durchscheinend, weisslich, von schleimigem, ekelerregendem, bitterem Geschmack.

Braune, zähe oder feuchte Schuppen sind zu verwerfen.

Scilla maritima LINN.
Synon. *Urginea Scilla* STEINHEIL.
Squilla maritima STEINHEIL.
Fam. **Liliaceae** (Asphodelëae). Sexualsyst. **Hexandria Monogynia.**

Die Meerzwiebel diente schon in den ältesten Zeiten als Medicament, auch gab man, wie PLINIUS berichtet, der weissen Zwiebel als der wirksameren den Vorzug.

Scilla maritima, Meerzwiebel, findet sich wildwachsend an sonnigen und sandigen Küsten des südlichen Europas, besonders an den Küsten des Mittelländischen Meeres, und zwar in zwei Varietäten, von denen sich die eine durch im Innern weisse, die andere durch eine durchweg rothbraune Zwiebel unterscheidet. Die Varietät mit der innen weissen Zwiebel liefert in der Herbstzeit die officinelle Drogue. Die Zwiebel ist bauchig eiförmig, von der Grösse einer Faust bis zu der eines Kinderkopfes und besteht aus dachziegelförmig übereinander liegenden fleischigen Schalen, welche den dichten Zwiebelkuchen umgeben und von welchen die äusseren nach dem verschiedenen Alter und dem Standorte eine weisse, röthliche, trocken eine braunröthliche Oberfläche haben. Die mittleren Schuppenblätter sind parallel-nervig, fleischig, weiss, oft ins Grünliche ziehend. Diese enthalten besonders einen zähen weissen dickschleimigen Saft, welcher noch frisch einen Niesen und Thränen erregenden Dunst verbreitet, auf der Haut Brennen und Röthe *) erzeugt und ekelhaft bitter schmeckt. Die innersten Schuppen sind nur schleimig. Diese mittleren Schuppenblätter werden in Streifen geschnitten, an Fäden gereiht und in erwärmten Räumen getrocknet, wobei sie unter Verlust der flüchtigen Schärfe des Saftes hornartig durchscheinend und zerbrechlich werden. Diese getrockneten mittleren Schuppen kommen in den Handel. Da sie mit Begierde Luftfeuchtigkeit (bis zu 15 Proc.) anziehen, so erhält man sie selten trocken, sondern mehr oder weniger zähe und weich. Sie erfordern daher behufs der Aufbewahrung ein nochmaliges Austrocknen. Um sie zu pulvern, werden sie durch zweitägiges Liegen an einem Orte von 40 bis 50° gut ausgetrocknet und nicht anders als bei trockner Witterung

---

*) Das Brennen und Jucken in Folge des in die Haut eingeriebenen Saftes schreibt SCHROFF dem grossen Gehalt an Raphiden, welche aus Krystallen des Kalkoxalates bestehen, zu.

zu einem feinen Pulver gemacht. Das Pulver bringt man sogleich in trockene, 30—50 Gm. fassende Flaschen, welche man mit dichten Korken verschliesst und dicht mit Blase oder Pergamentpapier tektirt, denn es zieht schnell Feuchtigkeit an und backt alsdann zu einer festen Masse zusammen, die man kaum aus den Gefässen, ohne diese zu zertrümmern, herausnehmen kann. Verfälscht wird das käufliche Pulver mit Weizenmehl. Die feuchte Meerzwiebel neigt zum Schimmeln.

Unsere Gärtner verkaufen frische Meerzwiebeln an das Publikum, welches dieselben als Hausmittel auf Brandschäden schätzt, gewöhnlich sind dies aber die Zwiebeln von *Ornithogălum caudătum* und *altissĭmum* mit den grünen Tegmenten.

Dünnhäutige, schwarze oder braune, fast geschmacklose Zwiebelschuppen, die der guten Waare nicht selten untergemischt sind, müssen ausgelesen und weggeworfen werden. Da *Ph. Germanica* eine völlig trockne Waare verlangt, so ist die gekaufte bei gelinder Wärme zu trocknen und in gut verschlossenen gläsernen, besser in dichten weissblechenen Gefässen aufzubewahren.

An Bestandtheilen findet man in der Meerzwiebel: flüchtiges, dem Senföle ähnliches Oel (LANDERER), einen bitteren in Wasser und Weingeist löslichen, glykosidischen Extraktivstoff, Scillitin genannt (LEBORDAIS), harzige und fette Stoffe, Schleim, Zucker, oxalsaure und citronensaure Kalkerde. Neben dem Scillitin vermuthet SCHROFF noch einen zweiten Stoff von scharfer Wirkung und ist derselbe vielleicht das von MANDET als giftiger Körper bezeichnete Skulëin. Stärkemehl enthält die Meerzwiebel nicht.

Anwendung.

Innerlich gegeben bewirkt die Meerzwiebel Ekel, Erbrechen, vermehrte Schleimabsonderung. Sie wirkt kräftig diuretisch. Man giebt sie daher zu 0,03—0,1—0,2 Gm. als Expectorans bei Bronchitis, trocknem Husten, fieberhaften Katarrhen oder als Brechmittel bei Kindern und als Diureticum. In grossen Gaben wirkt sie giftig, dem *Colchicum* einigermaassen ähnlich.

Cadmium sulfuricum.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Farblose, durchsichtige, prismatische, an der Luft verwitternde, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Die wässrige Lösung lasse, mit einer geringen Menge Salzsäure sauer gemacht, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser einen citronengelben Niederschlag fallen, welcher in Salmiakgeist nicht löslich ist. Hat auf diese Weise eine vollständige Ausfällung stattgefunden, so hinterlasse die davon abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit keinen Rückstand.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Geschichtliches über Cadmium.

Das Kadmium (früher auch Melinum, Junonium, Klaprothium genannt) gehört zu den selten vorkommenden Metallen und wird nur als Begleiter des Zinks in den Zinkerzen angetroffen. Es wurde im Jahre 1817 gleichzeitig von HERRMANN und STROHMEYER entdeckt. Letzterer nannte es Cadmium (von Cadmia, καδμεία, Galmei).

Das Kadmium ist flüchtiger als Zink, wesshalb man bei der Destillation des Zinks das zuerst übergehende Metall besonders auffängt. Um es rein darzustellen, wird das unreine Kadmium oder sonst ein kadmiumhaltiges Zinkoxyd in Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff das Kadmium als Schwefelkadmium gefällt. Das Zinkoxyd bleibt hierbei gelöst, denn dieses wird nicht durch Schwefelwasserstoff aus der salpeter- oder schwefelsauren (wohl aber aus alkalischen) Lösungen gefällt. Das ausgewaschene Schwefelkadmium (CdS) wird in conc. Chlorwasserstoffsäure gelöst (wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht), die überschüssige Säure verdampft und aus dem in Wasser gelösten Rückstande mit kohlensaurem Ammon das Kadmium als kohlensaures Kadmiumoxyd gefällt. Dieses wird mit ausgeglühtem Russ vermischt und der Destillation unterworfen.

Darstellung des Kadmiums.

Das Kadmiummetall ist dem Zink sehr ähnlich; aber etwas weicher und an Farbe weisser, dehnbar, glänzend, auf dem Bruche hakig. Beim Biegen knistert es wie Zinn. Spec. Gew. 8,6. Es ist leicht schmelzbar (bei 360°) und flüchtiger als Zink. An der Luft erhitzt verbrennt es zu dunkelbraunem Oxyd (CdO), welches an der Luft Kohlensäure anzieht und weiss wird. Aus den Auflösungen wird Kadmium durch Zink metallisch, durch Alkalien als weisses Oxydhydrat und durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelkadmium gefällt.

Darstellung des Kadmiumsulfats.

In ein porcellanenes Kasserol oder einen gläsernen Kolben giebt man 19 Th. conc. reine Schwefelsäure, 50 Th. destill. Wasser und nach geschehener Mischung 25 Th. Salpetersäure von 1,2 oder 26 Th. dieser Säure von 1,185 spec. Gew. und 20 Th. Kadmiummetall, in Stücken wie es ist. Das Einbringen des Metalls in den Kolben ist mit Behutsamkeit auszuführen, damit dieser nicht zertrümmert wird. Letzteren stellt man mit einem kleinen Trichter, das Kasserol, kaum zur Hälfte angefüllt, mit einem Deckel geschlossen bei Seite. Unter Entwickelung von Stickoxydulgas und unter Wärmeentwickelung geht die Auflösung lebendig vor sich. Wenn die Reaction nachlässt, stellt man an einen heissen Ort, bis die Lösung erfolgt ist. Verdünnte Schwefelsäure allein löst zwar auch das Kadmium unter Entwickelung von Wasserstoff, aber ungemein langsam. Die Lösung dampft man in einem porcellanenen Kasserol, um den Salpetersäurerest vollständig zu beseitigen, unter Umrühren mit einem Porcellanstabe bis zur Trockne ein. Der Salzrückstand wird in der 2½fachen Menge heissem destillirten Wasser gelöst, durch Papier oder ein Bäuschchen Baumwolle filtrirt und durch Eindampfen bis auf ein halbes Volum und Beiseitestellen zur Krystallisation gebracht. Aus der letzten etwas sauren Mutterlauge fällt man das Kadmium durch Zink heraus. Ist man genöthigt, die Darstellung des Kadmiumsulfats aus unreinem zinkhaltigen Kadmium zu unternehmen, so ist es nothwendig, dieses in Salpetersäure zu lösen, aus der filtrirten Lösung das Kadmiumoxyd durch einen starken Ueberschuss Aetznatron- oder Aetzkalilauge auszufällen, auszuwaschen und nun in warmer schwach verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung zur Krystallisation zu bringen. Die gesammelten Krystalle lässt man abtropfen und trocknet sie zwischen Fliesspapier, ohne mehr als höchstens eine laue Wärme anzuwenden, weil sie leicht verwittern; 20 Th. Metall geben gegen 47 Th. krystallisirtes Salz. Da dieses Salz sehr selten und nur in kleinen Mengen gebraucht wird, so ist seine Darstellung im Laboratorium obgleich vortheilhaft im Grunde nicht lohnend. Bei Darstellung kleiner Mengen fallen die Krystalle unansehnlich aus.

Eigenschaften des Kadmiumsulfats.

Kadmiumsulfat bildet farblose, durchsichtige, prismatische oder tafelförmige Krystalle, welche in der Hitze nicht schmelzen, an der Luft verwittern, geruchlos sind, einen metallischen styptischen Geschmack haben, in Weingeist unlöslich, in 2 Theilen Wasser löslich sind und damit eine sauer reagirende Lösung geben.

Die Formel der Krystalle ist $CdO, SO^3 + 4HO$ (und auch $3HO$). Beim schwachen Glühen verdampft die Hälfte ihrer Säure, und ein halbsaures Salz ($2CdO, SO^3 + HO$) bleibt zurück.

Aufbewahrung des Kadmiumsulfats.

Das Kadmiumsulfat soll wegen des leichten Verwitterns seiner Krystalle in gut verschlossenen Gefässen und da es mit dem Zinksulfat dieselbe Wirkung theilt, auch vorsichtig aufbewahrt werden. Letzteres besagt zwar nicht der Text, man findet aber *Cadmium sulfuricum* in der Tabula C. aufgeführt.

Prüfung.

Als Verunreinigungen des Kadmiumsulfats hat die Pharmakopoë Arsen und Zink aufgefasst. Aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung wird Kadmium durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelkadmium ausgefällt, ebenso Arsen als gelbes Schwefelarsen, letzteres ist aber in Aetzammon löslich, Schwefelkadmium nicht. Aetzammon darf also aus dem ausgewaschenen gelben Niederschlage nichts lösen. Das ammoniakalische Filtrat würde auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure gelbes Schwefelarsen fallen lassen. Zink wird aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Verdampft man also das nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff gewonnene Filtrat über freier Flamme, so würde ein Rückstand eine Verunreinigung mit Zinksulfat anzeigen.

Anwendung.

Kadmiumsulfat wird nur bei Augenkrankheiten wie Zinkvitriol, aber selten angewendet.

Calcaria carbonica praecipitata.

Reine oder durch Präcipitation bereitete kohlensaure Kalkerde (Kalkcarbonat). Calcarĭa carbonĭca praecipitāta s. pura. *Carbonate de chaux. Praecipitated carbonate of lime.*

Ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, in verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure unter Aufbrausen völlig lösliches Pulver.

Mit Wasser geschüttelt liefere es ein Filtrat, welches durch salpetersaures Silber kaum etwas getrübt wird und nach dem Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt.

Vorkommen des Kalkcarbonats in der Natur.

Kohlensaure Kalkerde, Kalkcarbonat, ist ein durch die ganze Natur verbreitetes, oft in unendlich grossen Massen angehäuftes Mineral. Die wichtigsten Kalkcarbonatmineralien sind 1. Der Kalkspath. Derselbe findet sich in allen Gebirgsformationen und bildet rhomboëdrische farblose durchsichtige Krystalle. Die schönsten Krystalle kommen aus Island unter dem Namen Isländischer Doppelspath, bekannt durch die Fähigkeit, das Licht doppelt zu brechen, den Lichtstrahl zu spalten. Man sieht daher durch denselben die Gegenstände

doppelt. Da die Lichtstrahlen durch den Doppelspath polarisirt werden, so findet er in den Polarisationsapparaten Anwendung. Für Verwendung in der pharmaceutischen Chemie ist der Kalkspath zu theuer. 2. Arragonit. Dieser ist ebenfalls eine krystallisirte kohlensaure Kalkerde, dessen Krystallform jedoch die gerade rhombische Säule ist. Er ist ein seltenes Mineral. 3. Der Marmor ist eine körnig krystallisirte kohlensaure Kalkerde (von saccharoïdischer oder Hutzucker-Structur). Er findet sich im Urgebirge und Uebergangsgebirge (Urkalk). Der weisse Marmor, besonders aber der Carrarische ist fast reine kohlensaure Kalkerde. Da er als Abfall in den Bildhauerwerkstätten billig zu erlangen ist, so liefert er auch das am meisten in der technischen Chemie verwendete kohlensaure Kalkerdematerial. Je weisser um so reiner ist er. Der bunte Marmor enthält Eisenoxyd, kohlige und andere färbende Substanzen. 4. Der Kalkstein ist von dichter Struktur und muscheligem Bruch (dichter oder derber Kalk). Man findet ihn im Uebergangsgebirge, im Flötzgebirge und der tertiären Formation viel verbreitet. Er besteht meist aus Thierüberresten, Conchylien, durch kohlensauren Kalk als Bindemittel zu kompakten Stücken vereinigt. Seine Farbe ist gemeiniglich grau oder gelblich grau. In chemischer Beziehung ist er eine sehr unreine kohlensaure Kalkerde, denn er enthält Chloralkalimetalle, Magnesia, Thonerde, Kieselerde, Manganoxydul, Eisenoxydul etc. Man benutzt ihn zur Darstellung des gebrannten Kalkes im Grossen. Die aus dem Kalkstein entwickelte Kohlensäure ist von übelriechendem Geruche, enthält auch oft Schwefelwasserstoff. 5. Kreide oder erdige kohlensaure Kalkerde. Diese besteht aus den Schalen mikroscopisch-kleiner Polypen und enthält kleine Mengen Thonerde und Eisenoxydul. Nur eine rein weisse Kreide ist für pharmaceutische Zwecke brauchbar, es hat aber die daraus entwickelte Kohlensäure einen unangenehmen widrigen Geruch. Dänemark und England bringen die Kreide in ungeheuren Massen in den Handel. Gemahlen und geschlämmt bildet sie die Schlämmkreide des Handels. Die Kreide in Kuchen oder cylindrischen Stücken enthält oft Leimsubstanz, die man, um ihr Festigkeit zu geben, beimischt. (Sogenannte Spanische oder Venetianische Kreide ist eine Art amorphen Specksteins). 6. Kalktuff in porösen erdigen Massen. 7. Tropfstein, Stalaktiten, Stalagmiten, in krystallinischen, Eiszapfen ähnlichen Gebilden sind Abscheidungen aus kohlensäurereichen, Kalkerde enthaltenden Wässern. Stalaktiten nennt man die kalkcarbonatischen Bildungen, welche von den Wänden der Tropfsteinhöhlen herabhängen, Stalagmiten diejenigen, welche aus niederfallenden Tropfen kalkbicarbonathaltigen Wassers am Boden der Höhlen entstehen und gleichsam von unten nach oben wachsen.

Im Thierreiche ist Kalkcarbonat der Hauptbestandtheil der Korallen, der Schalen der Muscheln und Schnecken, der Eierschalen, ferner ein untergeordneter Bestandtheil der Knochen und in den festen Excrementen mancher Thiere. Man findet es endlich in der Asche der allermeisten Vegetabilien.

Darstellung des reinen Kalkcarbonats.

Die Darstellung des reinen Kalkcarbonats bietet keine Schwierigkeiten. Das beste Material dazu ist weisser Marmor, als das reinere natürliche Kalkcarbonat, wie man ihn als Abfall in den Bildhauerwerkstätten umsonst oder zu einem unbedeutenden Preise erhält, jedoch ist er nie so rein, dass er die Darstellung erleichtert oder abkürzt. Daher ist es gleichgültig, wenn man in seiner Stelle Schlämmkreide nimmt. Hauptsache ist die Beseitigung des Eisens, welches im oxydirten Zustande im weissen Marmor in Spuren, in der Kreide aber in grösseren Mengen vorhanden ist.

In einem weiten flachen irdenen oder porcellanenen Gefässe, welches in einem Wasser- oder Sandbade steht, übergiesst man 100 Th. gepulverten weissen

Marmor oder Schlämmkreide mit 100 Th. heissem Wasser und versetzt die heisse Mischung unter Umrühren mit einem Holz- oder Glasstabe so lange mit kleinen Portionen roher Salzsäure, als diese ein Aufbrausen verursacht und sie endlich im geringen Ueberschuss vorhanden ist. Man lässt nun halb erkalten, giebt zunächst 5 Th. Kreide oder gepulverten Marmor dazu und dann unter Umrühren und in kleineren Portionen, nach Anwendung von Marmor 2,5, nach Anwendung von Kreide 5 Th. oder soviel Chlorkalk, bis ein Chlorgeruch hervortritt. An einem dunklen Orte digerirt man 2—3 Stunden, rührt bisweilen um und filtrirt eine kleine Menge Flüssigkeit ab, um dieselbe mit Schwefelammonium auf einen Eisengehalt zu prüfen. Letzterer documentirt sich durch eine dunklere Färbung oder schwarze Trübung. In diesem Falle wäre noch 1 Th. Chlorkalk hinzuzusetzen und eine halbe Stunde länger zu digeriren. Dieser letztere Znsatz von Chlorkalk dürfte selten nöthig werden, da die angegebene Menge Chlorkalk mehr denn ausreicht, das etwa gegenwärtige Eisenchlorür oder Eisenoxydul in Chlorid oder Eisenoxyd zu verwandeln, und Kalkhydrat aus dem Chlorkalk und die zugesetzte kohlensaure Kalkerde ebenfalls ausreichen, das Eisenchlorid zu zersetzen und das Eisen im Oxydhydratzustande abzuscheiden. Die Prüfung auf Eisen ist aber unerlässlich, und lasse man sich nicht etwa durch eine Farblosigkeit des Filtrats verleiten, dieses für eisenfrei zu halten. Die geringste Spur Eisen macht das Präparat schliesslich weniger weiss.

Das Filtrat ist endlich eine ziemlich reine Lösung des Chlorcalciums. Man erwärmt es oder macht es heiss und fällt es mit einem Ueberschuss Natroncarbonat, welches in der 3—4fachen Menge Wasser gelöst und durch Filtration gereinigt ist. Wenn man 100 Th. natürliches Kalkcarbonat in Arbeit genommen hat, so wird man nahezu 300 Th. krystallisirtes Natroncarbonat nöthig haben. Man lässt dem anfangs amorphen, später krystallinisch werdenden Niederschlage zwei Stunden Zeit zum Absetzen, giesst die klare darüberstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem leinenen, vorher stark genässten Colatorium (kleine Mengen in einem Papierfilter) und wäscht mit destillirtem Wasser so lange aus, bis eine Probe des Abtropfenden mit Salpetersäure sauer gemacht aufhört, durch Silbernitrat getrübt zu werden. Dann breitet man das Colatorium mit seinem Inhalt im Trockenschrank auf einer Lage Thonplatten (Dachziegeln) aus und macht es trocken. Das trockne Kalkcarbonat wird zerrieben und aufbewahrt.

Aetiologie der Kalkcarbonatdarstellung.

Die chemischen Processe bei Darstellung des reinen Kalkcarbonats werden durch folgende Schemata erklärt:

	Kohlensaures Calciumoxyd		Chlorwasserstoffsäure		Chlorcalcium		Wasser		Kohlensäure
1)	CaO, CO^2	und	HCl	geben	$CaCl$	und	HO	und	CO^2

oder

Calciumcarbonat		Chlorwasserstoff		Calciumchlorid		Wasser		Kohlensäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$	geben	$\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	und	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	und	CO_2

	Eisenchlorür		Chlor		Eisenchlorid
2)	$2FeCl$	und	Cl	geben	Fe^2Cl^3

Eisenchlorid		kohlensaures Calciumoxyd		Eisenoxyd		Chlorcalcium		Kohlensäure
Fe^2Cl^3	und	$3(CaO, CO^2)$	geben	Fe^2O^3	und	$3CaCl$	und	$3CO^2$

oder

Ferrochlorid		Chlor		Ferrichlorid
$2\left(Fe'' \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \right)$	und	$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\Big\}$	geben	$Fe_2^{VI}\begin{cases} Cl_3 \\ Cl_3 \end{cases}$

Ferrichlorid		Calciumcarbonat		Wasser		Ferrihydrat
$Fe_2^{VI}\begin{cases} Cl_3 \\ Cl_3 \end{cases}$	und	$3\left(\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix} \Big\} O_2 \right)$	u.	$3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\} O \right)$	geb.	$Fe_2^{VI}\begin{cases} (OH)_3 \\ (OH)_3 \end{cases}$

	Calciumchlorid		Kohlensäureanhydrid
u.	$3\left(Ca'' \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \right)$	und	$3\ (CO_2)$

	Chlorcalcium		kohlensaures Natriumoxyd		Chlornatrium		kohlensaures Calciumoxyd
3)	Ca Cl	und	Na O, CO_2	geben	Na Cl	und	Ca O, CO^2

oder

Calciumchlorid		Natriumcarbonat		Natriumchlorid		Calciumcarbonat
$\begin{matrix} Ca'' \\ Cl_2 \end{matrix}\Big\}$	und	$\begin{matrix} CO'' \\ Na_2 \end{matrix}\Big\} O_2$	geben	$2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\Big\} \right)$	und	$\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\Big\} O_2$

Das officinelle reine Kalkcarbonat, aus einer Kalksalzlösung durch Alkalicarbonat gefällt, ist ein trockenes, sehr weisses, zartes, geruch- und geschmackloses, der Zunge anhaftendes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen rhomboëdrischen durchsichtigen Krystallchen besteht, löslich in 1600—1700 Th. kaltem Wasser, leichter in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Bicarbonat, leicht, vollständig, klar und farblos auflöslich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Die Krystallchen des aus kalter Lösung gefällten Kalkcarbonats sind um ein Drittel kleiner als die aus heisser Lösung abgeschiedenen. Letztere eignen sich daher besser als Dentifricium. — Da die Pharmakopöe das Kalkcarbonat ein nur „weisses" Pulver nennt, so könnte man daraus schliessen, dass sie eine entfernte Spur Eisen zulässt, um so mehr, als sie in Betreff der Prüfung auf Reinheit, eine Reaction auf Eisen nicht angiebt.

Eigenschaften des reinen Kalkcarbonats.

Die Prüfung, welche die Pharmakopöe vorschreibt, bezweckt hauptsächlich den Nachweis, dass das Präparat gut ausgewaschen ist und weder Chlornatrium noch Natroncarbonat enthält. Eine sehr entfernte Spur Chlornatrium lässt sie zu, insofern Silbernitrat in dem mit dem Präparat geschüttelten Wasser kaum eine Trübung hervorbringen darf. Diese sehr entfernte Spur Chlornatrium einerseits, die geringe Auflöslichkeit des Kalkcarbonats in dem destillirten Wasser, in welchem dieselbe Phärmakopöe sehr kleine Spuren Kohlensäure zulässt, ermangeln nicht, dass das mit dem Präparat geschüttelte Wasser in einem Glasschälchen abgedampft, einen leichten staubähnlichen Anflug hinterlässt. Die Pharmakopöe musste auch hier consequent sein und „keinen Rückstand" in „kaum einen Rückstand" umsetzen. Allerdings kommt es sehr darauf an, ob man das Präparat mit vielem oder wenigem Wasser, längere oder nur kürzere Zeit schüttelt.

Prüfung auf Reinheit.

Innerlich genommen neutralisirt das Kalkcarbonat die Säure in den ersten Verdauungswegen unter Abscheidung von Kohlensäure und Bildung von Kalklactat (milchsaurer Kalkerde); ein Ueberschuss Kalkcarbonat geht mit den Faeces fort. Das Milchlactat wird im Blute wieder in Carbonat umgesetzt, unter völliger Oxydation der Milchsäure. Ein Theil dieses letzteren Kalkcarbonats wird zur

Anwendung des reinen Kalkcarbonats.

Bildung des Knochengerüstes wieder verbraucht. Man giebt das Kalkcarbonat zu 0,5—1,0—1,5 Gm. als Antacidum bei übermässiger Säurebildung, Diarrhöen, Knochenkrankheiten, Skrofulose. Aeusserlich ist es ein mildes austrocknendes Mittel, besonders aber ein mildes Dentifricium.

Calcaria chlorata.

Chlorkalk. Unterchlorigsaure Kalkerde. Kalkhypochlorit. Calcarĭa hypochlorōsa. Calx chlorāta. Calcaria oxymuriatica. *Hypochlorite de chaux. Chlorure de chaux. Sous-chlorure de chaux. Chlorinated lime. Chloride of lime. Bleaching powder.*

Ein weisses oder weissliches, mässig nach Chlor riechendes Pulver, nur zum Theil löslich in Wasser unter Zurücklassung von Kalkhydrat; mit Salzsäure übergossen giebt es reichlich Chlorgas aus.

Hundert (100) Theile des Chlorkalks, mit Wasser zerrieben, zuerst versetzt mit hundertsechsundneunzig (196) Theilen reinem schwefelsauren Eisenoxydul, welches in Wasser gelöst ist, und alsdann unter Umrühren allmälig mit Salzsäure vermischt, müssen ein Filtrat geben, welches Eisenoxydul nicht mehr enthält und also nicht durch Ferridcyankalium blau gefärbt wird. Demnach sollen hundert (100) Theile Chlorkalk mindestens fünfundzwanzig (25) Theile wirksames Chlor ausgeben.

Man bewahre ihn in gut verschlossenen, vor Licht geschützten Gefässen auf.

Geschichtliches.

Seit den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts (1798) ist der Chlorkalk bekannt und als TENNANT's Bleichpulver in Gebrauch gekommen. Da er in der Technik eine verbreitete Anwendung findet, so wird er fabrikmässig dargestellt, indem man Chlorgas durch Kalkhydrat leitet. Das Chlorgas wird aus Braunstein (Manganhyperoxyd) und roher Salzsäure entwickelt. Zu Gasentwickelungsgefässen dienen Ballons von Glas, Steingut oder feuerfestem Thon, sogar aus Sandstein, welche auf Backsteinen oder Sand in gusseisernen Kesseln stehen und durch ein gelindes Feuer geheizt werden. Die Ballons, welche die Einrichtung der WOULF'schen Flaschen haben, sind mittelst bleierner Röhren mit ähnlichen Ballons verbunden, welche als Kühl- und Verdichtungsapparate für die Wasserdämpfe dienen. Durch ähnliche Röhren wird das trockne kalte Chlorgas in den Absorptionsapparat, den Behälter mit dem Kalkhydrat, geleitet Dieser ist entweder ein niedriger Kasten aus Steingut oder Backsteinen oder Eisenplatten, welche mit Asphaltfirniss bestrichen sind, oder aus getheerten Holzbrettern bestehend, dessen Boden mit Kalkhydrat bedeckt ist, oder eine Art Kammer, in welcher das Kalkhydrat auf aus Weidenzweigen geflochtenen und in kleinen Distanzen von einander entfernten Horden angebracht ist. Als Kitt oder Mörtel für die Absorptionsgefässe wird eine Asphaltmischung, die von Chlorgas wenig angegriffen wird, verwendet. Das Chlorgas wird rasch

unter Wärmeentwickelung vom Kalkhydrat absorbirt. Die Zuleitung des Chlors und die Abkühlung der Absorptionsgefässe muss nothwendig so geleitet werden, dass die Wärme nicht bis auf 80° steigt, denn bei dieser Temperatur bildet sich kein Chlorkalk.

Chemischer Process der Chlorkalkbereitung.

Der Process der Chlorkalkbildung ist nach Ansicht der meisten Chemiker folgender. Wird Chlor in hinreichender Menge mit Kalkhydrat oder Calciumoxydhydrat bei niedriger Temperatur in Berührung gebracht, so verbindet sich die eine Hälfte desselben mit einem entsprechenden Theile Calcium zu Chlorcalcium, die andere Hälfte des Chlors aber mit dem von dem Calcium getrennten Sauerstoff zu unterchloriger Säure, welche mit einer entsprechenden Menge des Calciumoxyds zu Kalkhypochlorit oder unterchlorigsaurem Calciumoxyd sich vereinigt. Die Hälfte des angewendeten Calciumoxydhydrats bleibt unverändert dem Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calciumoxyd beigemengt.

	4 Aeq. Calciumoxydhydrat	= 4(CaO, HO) und	
	2 Aeq. Chlor	= 2 Cl	
geben	1 Aeq. Chlorcalcium	= Ca Cl	1 Aeq. trocknen Chlorkalk.
	1 Aeq. unterchlorigsaures Calciumoxyd	= CaO, ClO	
	2 Aeq. Calciumoxyd und 4 Aeq. Wasser	= 2CaO + 4 HO	

FRESENIUS glaubt, dass sich das Kalkerdehydrat mit den Chlorsalzen in einer chemischen Verbindung befinde, woraus es sich auch erklärt, dass 4 Aeq. Kalkhydrat nur 2 Aeq. Chlor aufzunehmen vermögen.

Wird statt des trocknen Kalkerdehydrats aber Kalkmilch genommen, so bleibt kein Calciumoxyd unverändert, sondern die ganze Menge desselben wird in Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calciumoxyd verwandelt:

	2 Aeq. Calciumoxyd und Wasser	= 2 CaO + Aq und
	2 Aeq. Chlor	= 2 Cl
geben	1 Aeq. Chlorcalcium	= Ca Cl und
	1 Aeq. unterchlorigsaures Calciumoxyd	= Ca O, Cl O + Aq.

In dem trocknen Chlorkalk ist es das Kalkerdehydrat, in dem flüssigen das Wasser, welche der Chlorkalkverbindung festen Halt giebt.

Ganz anders fällt aber der Process aus, wenn Chlor und Calciumoxydhydrat bei einer dem Siedepunkt des Wassers nahekommenden Temperatur auf einander wirken. In diesem Falle bilden sich Chlorcalcium und chlorsaures Calciumoxyd.

	6 Aeq. Calciumoxyd	= 6 CaO und
	6 Aeq. Chlor	= 6 Cl
geben	5 Aeq. Chlorcalcium	= 5 Ca Cl und
	1 Aeq. chlorsaures Calciumoxyd	= Ca O, ClO^5.

Aus dieser letzteren Verbindung entwickeln Sauerstoffsäuren kein Chlor. Wirken auf Chlorkalk Säuren ein, so entsteht das entsprechende Kalksalz, und der ganze Chlorgehalt des Chlorkalkes, sowohl aus dem Hypochlorit wie aus dem Chlorcalcium, wird frei.

Chlorkalk		Kohlensäure		kohlensaure Kalkerde		Chlor
Ca O, Cl O + Ca Cl	und	$2 CO^2$	geben	$2 (Ca O, CO^2)$	und	2 Cl

Die moderne Chemie, welche mit theoretischen Combinationen nie in Verlegenheit kommt, ist der Ansicht, dass sich Calcium und Sauerstoff in ihrem

Werthe als zweiatomige Elemente gegenseitig unvollständig sättigen und die zweiatomige Gruppe CaO'' bilden, dass man diese letztere als Radical betrachten und Calcyl nennen könne. Das Radical Calcyl verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor etc. Das durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalk entstehende $CaO\,O$ sei Calcyloxyd, und das durch Einwirkung von Chlor auf Kalk entstehende $CaO\,Cl_2$ Calcylchlorid mit der Formel $\left.\begin{matrix}CaO\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. Tritt zu dieser Verbindung eine Säure, z. B. Kohlensäure, so entsteht Calciumcarbonat und Chlor.

Calcylchlorid		Kohlensäure-anhydrid		Calciumcarbonat		Chlor
$\left.\begin{matrix}CaO\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	und	CO_2	geben	$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2$	und	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$

Der Chlorkalk ist demnach Calcylchlorid in Begleitung von Calciumchlorid und Hydroxyl (Wasser). Obige dualistische Ansicht würde sich nach der neuen Theorie in folgendes Schema kleiden lassen.

Calciumhydroxyd		Chlor		Calcium-hypochlorit		Calcium-chlorid		Wasser
$2\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$	geben	$\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$	und	$\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	und	$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$

Die Formel des Chlorkalks ist demnach:

$$\left.\frac{Ca''}{Cl_2}\right\} + \left.\frac{Ca''}{Cl_2}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Die Umsetzung des Calciumhydroxyds in Calciumchlorat beim Einleiten von Chlor in heisse Kalkmilch geschieht nach dem Schema:

Calciumhydroxyd		Chlor		Calciumchlorid		Calciumchlorat		Wasser
$6\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$	u.	$6\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$	geb.	$5\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}\right)$	und	$\left.\begin{matrix}(ClO_2)_2\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2$	u.	$6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$

Eigenschaften des Chlorkalks.

Der Chlorkalk, welcher als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk (CaO, ClO), Chlorcalcium ($CaCl$) und Kalkhydrat (CaO, HO) neben mehr oder weniger freiem Wasser betrachtet werden kann, bildet ein an der Luft feucht werdendes, alkalisch reagirendes, weisses oder etwas schmutzig weisses, krümliges, trocknes Pulver mit eigenthümlichem chlorähnlichem Geruche (nach unterchloriger Säure) und zusammenziehendem scharfem unangenehmem Geschmacke. Er ist unter Hinterlassung von Kalkhydrat zum grössten Theile in (10 bis 12 Th.) Wasser löslich. Mit Säuren übergossen oder Kohlensäure anziehend entwickelt er reichlich Chlor. Die Säuren zersetzen nämlich, wie schon oben durch ein Schema erklärt ist, das unterchlorigsaure Calciumoxyd, indem sie sich mit dem Calciumoxyd verbinden und unterchlorige Säure abscheiden. Diese letztere giebt ihren Sauerstoff an das gegenwärtige Chlorcalcium, das Calcium desselben oxydirend, welches mit der zugesetzten Säure sich verbindet. Das Chlor sowohl aus der unterchlorigen Säure, wie aus dem Chlorcalcium wird dabei frei. Der Chlorkalk, den die Pharmakopöe vorschreibt, soll nun mindestens 25 Procent Chlorgas ausgeben.

Aufbewahrung.

Chlorkalk enthält Kalkhydrat, welches begierig Kohlensäure aus der Luft aufsaugt und wobei Chlor frei wird, anderer Seits ist der Gehalt an Chlorcalcium Ursache des Feuchtwerdens, der Chlorkalk ist daher an trocknen Orten (in dichten hölzernen Fässern) oder bei kleineren Mengen in verstopften Glas-

gefässen, dichten Steintöpfen etc. vor Luftzutritt und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren. Trotz einer guten Aufbewahrung mindert sich mit der Zeit der Gehalt an wirksamem Chlor, indem der unterchlorigsaure Kalk allmälig in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk übergeht. Dies findet um so ungehinderter statt, je wärmer die umgebende Luft ist. Seit den letzten 15 Jahren hat man mehrseitig Explosionen von mit Chlorkalk angefüllten Gefässen beobachtet. Diese erklären sich hinreichend durch den Umstand, dass man einen überaus chlorreichen Chlorkalk in den Handel bringt, welcher eine grosse Neigung hat, sich unter intensiver Sauerstoffentwickelung zu zersetzen, welcher Process durch feste Verpackung und vermehrte Lufttemperatur begünstigt wird. Ein Präparat mit 20—25 Proc. wirksamem Chlor dürfte übrigens nie eine Explosion veranlassen. Da Tageslicht, Wärme und kohlensäurehaltige atmosphärische Luft den Werth des Chlorkalkes beeinträchtigen, so hat man also diese Agentien sorgsam fern zu halten. Man dispensirt ihn in grauen Steintöpfen oder Glashäfen.

Methode der Prüfung des Chlorkalks nach Ph. Germanica.

Der Werth eines Chlorkalks beruht in der Menge Chlor, welche er beim Uebergiessen mit einer Säure freilässt. Die Pharmakopöe hat diese Menge auf mindestens 25 Proc. festgestellt. Im Handel kommt der trockne Chlorkalk mit 10—33 Proc. Chlor vor. Den Minimumgehalt von 25 Proc. lässt die Pharmakopöe durch eine empirische Probe feststellen, indem sie 100 Th. des Chlorkalkes nach dem Anreiben mit Wasser mit einer Lösung aus 196 Th. krystallisirtem Eisenoxydulsulfat versetzen und die Mischung durch Salzsäure klar machen lässt. Dann muss die zugesetzte Menge Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt sein. Diesen Oxydationsprocess erklären folgende zwei Schemata:

1) $CaO, ClO + CaCl$ und $2SO^3$ geben $2(CaO, SO^3)$ und $2Cl$

oder

$CaO, ClO + CaCl$ und $2HCl$ geben $2CaCl$ und $2HO$ und $2Cl$

2) $4FeO$ und $2Cl$ und $2HO$ geben $2Fe^2O^3$ und $2HCl$

1 Aeq. Chlorkalk, $CaO, ClO + CaCl + 2CaO + 4HO = 219$ vermag das Eisenoxydul in 4 Aeq. Eisenvitriol, $FeO, SO^3 + 7HO = 4 \times 139 = 556$ unter Hergabe von 2 Aeq. Sauerstoff, $O = 2 \times 8 = 16$, in Eisenoxyd zu verwandeln. Den Sauerstoff liefern 2 Aeq. Wasser, welche durch 2 Aeq. Chlor, $Cl = 2 \times 35{,}5 = 71$, unter Bildung von Chlorwasserstoff zerlegt werden. 219 Chlorkalk oder 71 Chlor verwandeln das Eisenoxydul von 556 Eisenvitriol in Eisenoxyd, oder ein Chlorkalk mit nur 25 Proc. Chlor

$$71 : 556 = 25 : x (= 195{,}7)$$

bewirkt diese Oxydation in 195,7 Eisenvitriol. Die Pharmakopöe hat diese letztere Summe abgerundet und zu 196 angegeben. Daraus erhellt, dass die Pharmakopöe gar nicht die Absicht hatte, eine Bestimmung in exactester Form vorzuschreiben, und ihrer Forderung Genüge geschehen ist, wenn 100 Th. Chlorkalk das Eisenoxydul in 196 Th. Eisenvitriol in Eisenoxyd verwandeln können. Es haben Einige nämlich den Vorwurf gemacht, dass die Bestimmung des Chlors mit Eisenvitriol nichts weniger denn exact sei. Es handelt sich hier nicht um eine Chlorbestimmung, sondern nur um die Erkennung der Güte eines Chlorkalkes für pharmaceutische und therapeutische Zwecke, abgesehen davon, dass ein Chlorkalk mit 20 Proc. wirksamen Chlors dieselben Zwecke mehr denn ausreichend erfüllen würde.

Prüfung des Chlorkalkes nach Vorschrift der Ph. Germ.

Zur Ausführung der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Prüfung wägt man 2,55 Gm. Chlorkalk ab, zerreibt sie in einem Porcellanmörser mit circa 10 CC. destill. Wasser, giesst dazu eine in einem Fläschchen besonders besorgte Lösung aus 5,0 Gm. krystallisirtem Eisenoxydulsulfat, wie man es aus

seiner wässrigen Lösung durch Fällen mit Weingeist und Pressen zwischen Fliesspapier gewinnt (vergl. unter den Reagentien), in circa 10 CC. destill. Wasser und 5 CC. reiner Salzsäure. Nach dem Umrühren wartet man einige Augenblicke und hebt einen Tropfen der Lösung mit dem Glasstabe auf eine Porcellanfläche zu einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung (Lösung des rothen Blutlaugensalzes). Hatte eine vollständige Oxydation stattgefunden, so wird die Mischung beider Tropfen eine braungelbe Farbe ergeben, im entgegengesetzten Falle eine blaue oder blaugrüne. Hätte man ein nicht reines Ferridcyankalium, das mit Eisenoxydsalz eine rein braune Farbenreaction giebt, nicht zur Hand, so ist es sicherer, die Probe mit Kalihypermanganatlösung zu machen, welche sich mit Eisenoxydullösung braun färbt oder bei Gegenwart von freier Säure entfärbt, mit Eisenoxydsalz sich aber nicht verändert.

Statt des Eisenvitriols, welchen man zur Ausführung der Prüfung jedesmal abwägen und auflösen muss, ist die Anwendung von Ferrocyankalium weit bequemer für den Revisor, denn die Lösung dieses Salzes kann unverdorben vorräthig und zu dem vorliegenden Zwecke mensurirt werden. Die Ausführung der Probe ist dann folgende. Man macht sich eine Lösung von 37,0 Gm. reinem kryst. Ferrocyankalium in destill. Wasser und verdünnt bis auf 250 CC. Je 50 CC. dieser Lösung werden durch 2,5 Gm. eines 25procentigen Chlorkalks in Ferridcyankalium verwandelt. Man giebt in eine Flasche, welche 2,5 Gm. des Chlorkalks enthält, 50 CC. der Ferrocyankaliumlösung und nach dem Durchschütteln circa 5 CC. reiner Salzsäure, durchschüttelt die Mischung kräftig und bringt dann einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanfläche zu einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung. Eine braungelbe Farbe ist ein Beweis der vollständigen Umwandlung des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium, eine blaue Farbe die Anzeige der unvollständigen Umwandlung oder eines nicht 25 Proc. wirksamen Chlors enthaltenden Chlorkalks.

Volummetrische Chlorkalkbestimmung.

Die verschiedenen Methoden der volummetrischen Bestimmung des freien Chlors umfasst man mit dem Namen Chlorometrie oder Chlorimetrie. GAY-LUSSAC war der erste, welcher eine solche Methode lehrte, wesshalb man ihn auch als den Begründer der volummetrischen Analyse oder Titrirmethode anerkennen muss. Seine erste chlorometrische Methode, welche in der Erforschung derjenigen Chlorkalkmenge bestand, welche eine gewisse Menge Indigolösung zu entfärben vermochte, ist heute verlassen, da die Herstellung einer haltbaren Indigolösung mit bestimmtem Gehalt (bestimmtem Titre) an und für sich eine schwierige Aufgabe blieb. Seine spätere Methode gründete sich auf die Umwandlung der Arsenigsäure (AsO^3) durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in Arsensäure (AsO^5). Wegen der Giftigkeit der Probeflüssigkeiten ist man auch von dieser obgleich gute Resultate gebenden Methode abgegangen und hat sich darauf der OTTO-GRAHAM'schen chlorometrischen Methode zugewendet, welcher auch die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung entlehnt ist, im Uebrigen aber nicht sehr genaue Resultate giebt. Da das Eisenoxydul in 2 Aeq. (2×139) = 278 Eisenvitriol 1 Aeq. = 8 Sauerstoff oder diesem entsprechend 1 Aeq. = 35,5 Chlor zur vollständigen Umsetzung in Eisenoxyd erfordert, so gehören auf 0,5 Chlor ($35,5 : 278 = 0,5 : x =$) 3,9 Eisenvitriol. Die Methode ist nun folgende: Man löst 3,9 Gm. des reinen Eisenvitriols in circa 50 CC. Wasser und macht die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure stark sauer. Auf der anderen Seite zerreibt man 5,0 Gm. Chlorkalk mit Wasser, giesst diese Mischung in einen hohen Messcylinder (Bürette), dessen 100-Theilung oben mit 0 anfängt und am Boden mit 100 endigt, und verdünnt sie darin mit soviel Wasser, dass das Niveau der Flüssigkeit 0 erreicht.

Nachdem man die Mischung durch wiederholtes Schütteln vervollständigt hat, giesst man davon anfangs in grösseren, später in kleineren Mengen zu der Eisenvitriollösung, unter wiederholtem Umrühren, bis das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist. Als Indicator des Abschlusses dieses Vorganges dient eine frische Lösung des rothen Blutlaugensalzes oder Ferridcyankaliums. Je reicher der Chlorkalk an wirksamem Chlor ist, um so weniger wird man von der Lösung zur Eisenvitriollösung zu geben haben. Mit der Zahl der verbrauchten Maasstheile Chlorkalklösung dividirt man in 1000, um die Procentzahl des Gehalts an wirksamem Chlor zu erfahren. Hatte man z. B. 40 Maasstheile der Lösung verbraucht, so enthielt der Chlorkalk ($^{1000}/_{40}$ =) 25 Proc. wirksamen Chlors.

Die PENOT'sche chlorometrische Methode ist etwas umständlich, giebt aber sehr genaue Resultate. Sie gründet sich auf Oxydation der Arsenigsäure zu Arsensäure mittelst Chlors in alkalischer Lösung und Erkennung und Bestimmung überschüssiger Arsenigsäure mittelst Jods, nach den zwei folgenden Schemata

Arsenigsäure		Chlor		Natron		Arsensäure		Chlornatrium
AsO^3	u.	2 Cl	u.	2 NaO	geben	AsO^5	u.	2 NaCl

Arsenigsäure		Jod		Wasser		Arsensäure		Jodwasserstoffsäure
AsO^3	u.	2 J	u.	2 HO	geben	AsO^5	u.	2 HJ.

Mithin führt 1 Aeq. = 35,5 Chlor ein halbes Aeq. = 49,5 Arsenigsäure in Arsensäure, und ½ Aeq. = 49,5 Arsenigsäure 1 Aeq. = 127 Jod in Jodwasserstoff über. Die Reagentien und Probeflüssigkeiten bestehen in 1) einer Lösung von 4,95 Gm. Arsenigsäure und 30,0 Gm. krystall. Natroncarbonat in Wasser, verdünnt bis zu 1000 CC. oder 1 Liter, 2) einer Lösung von 12,7 Gm. Jod und circa 18 Gm. Jodkalium in Wasser, verdünnt bis zu 1 Liter. Dann gehört zur Ausführung der Methode 3) Jodkaliumstärkepapier, dargestellt durch Tränkung von gutem Filtrirpapier mit einer mit Stärkekleister versetzten Jodkaliumlösung und durch Trocknen des Papiers an einem dunklen Orte. Dies Papier darf sich mit Salzsäure befeuchtet nicht bläuen. Die chlorometrische Prüfung erstreckt sich auf eine wässrige Lösung von 0,355 Gm. Chlorkalk. Diese letztere stellt man in der Weise her, dass man 3,55 Gm. Chlorkalk mit Wasser im Mörser zerreibt, die Mischung bis auf 500 CC. verdünnt und von dieser Lösung 50 CC. mit einer Pipette abhebt oder abgiesst. Zu diesen 50 CC. lässt man nun obige Halbzehntel-Normalarsenigsäurelösung aus einer Quetschhahnbürette zufliessen, bis nach geschehener Mischung ein Tropfen der Flüssigkeit auf das Jodstärkepapier übertragen nicht mehr einen blauen Fleck hervorbringt. Jeder CC. der gebrauchten Arsenigsäurelösung giebt 1 Proc. Chlor an. Man kann die Arsenigsäurelösung auch im Ueberschuss in die Chlorkalklösung einfliessen lassen und den Ueberschuss mit der Zehntel-Normaljodlösung zurücktitriren, nachdem man die Chlorkalklösung mit etwas Stärkekleister vermischt hat. Der Endpunkt dieser Operation ergiebt sich durch eine eintretende Bläuung, welche auch nach einigem Umrühren nicht mehr verschwindet. Man zieht dann die Zahl der verbrauchten CC. Jodlösung von der Zahl der verbrauchten CC. Arsenigsäurelösung ab, um die Procentzahl des wirksamen Chlorgehalts zu erfahren.

Die Arsenigsäurelösung conservirt sich gut und bewahrt ihren Titer, weniger die Jodlösung, welche vor Licht wohl zu schützen ist. Eine längere Zeit gestandene Jodlösung muss nothwendig auf ihren Gehalt geprüft und der Arsenigsäurelösung aequivalent gemacht werden. Letzteres geschieht in der Weise,

dass man 10 CC. der Arsenigsäurelösung mit einigen Tropfen dünnem Stärkekleister mischt und aus einer Bürette so lange von der Jodlösung unter Umrühren zufliessen lässt, bis sich eine bleibende Bläuung einfindet. Hätte man nun hierzu 10,5 CC. Jodlösung verbraucht, so wäre je 1 CC. dieser Jodlösung (10,5 : 10 = 1,000 : x =) 0,9524 CC. Arsenigsäurelösung aequivalent. Hätte man z. B. beim Zurücktitriren des Arsenigsäurelösungüberschusses 3 CC. dieser Jodlösung verbraucht, so entsprachen letztere (3 × 0,9524 =) 2,857 CC. Arsenigsäurelösung.

Prüfung des Chlorkalks auf Chlorsäuregehalt.

Man digerirt 0,5 Gm. Chlorkalk mit verdünnter Aetzammonflüssigkeit, um das Kalkhypochlorit in Chlorcalcium zu verwandeln;

(denn Ammon $2NH^3$ u. Chlorkalk $3[CaO, ClO + CaCl]$ geben Chlorcalcium $6CaCl$ u. Wasser $6HO$ u. Stickstoff $2N$),

und bestimmt das Chlor als Chlorsilber. Andererseits behandelt man 0,5 Gm. Chlorkalk in gleicher Weise mit Ammon, setzt nun Zinkmetall und dann einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure hinzu, um die Chlorsäure zu Chlor zu reduciren und bestimmt die ganze Menge Chlor wieder als Chlorsilber. Das Mehrgewicht des Chlorsilbers aus der zweiten Wägung mit 0,721255 multiplicirt ergiebt die Menge Kalkchlorat (CaO, ClO^5).

Anwendung des Chlorkalks.

Die Wirkung des Chlorkalks entspricht der des Kalkes und des Chlors. Man gebraucht ihn daher als ein austrocknendes, adstringirendes, thierische Riechstoffe und Contagien zerstörendes Mittel. Innerlich findet er nur selten Anwendung (in Gaben von 0,1—0,2—0,4 Gm.) bei Typhus, Dysenterie, skrofulösen Drüsenanschwellungen, Lungentuberkulose, stinkendem Lungenauswurf (?); dagegen häufig äusserlich als Desinfektionsmittel, als Einstreupulver, in Lösung (1 auf 20—25 Wasser) zum Hinaufziehen in die Nase, zu Gurgelwässern, Einspritzungen, Verbandwässern etc. In Mischung mit Pflanzenschleim, Zuckersyrup und anderen organischen Stoffen geht das wirksame Chlor des Chlorkalks mehr oder weniger schnell verloren, indem es damit Verbindungen eingeht. Die Chlorkalklösungen werden stets durch Zerreiben im Porcellanmörser und mit kaltem Wasser bereitet und filtrirt dispensirt. In der Technik wird der Chlorkalk als Bleichmittel, dann in der Färberei, zum Entfuseln des Weingeistes etc. gebraucht. Mischungen des Chlorkalks mit brennbaren Stoffen, z. B. Schwefel, erhitzen sich und explodiren nicht selten. Solche Mischungen sind zuweilen gegen Scabies verordnet worden und haben nicht unbedeutende Explosionen verursacht, in einem Falle sogar eine Entzündung der hölzernen Repositorien der Apotheke.

Calcaria phosphorica.

Phosphorsaure Kalkerde. Kalkphosphat. Calcaria phosphorica.
Phosphate de chaux. Sous-phosphate de chaux. Phosphate calcaire. Phosphate of lime.

Nimm: Natürliche kohlensaure Kalkerde zwanzig (20) Theile. Nach der Lösung in reiner Salzsäure und destillirtem Wasser,

von jedem fünfzig (50) Theilen, lasse man einige Stunden absetzen und giesse dann klar ab.

Der Flüssigkeit setze man, wenn sie mit Eisen verunreinigt sein sollte, einen (1) Theil Chlorkalk hinzu, welchen man mit Wasser zu einem Brei angerührt hat, und digerire einige Stunden. Hierauf tröpfle man ungefähr zwei (2) Theile oder so viel Salmiakgeist dazu, dass dieser ein wenig vorwaltet, und alsdann filtrire man.

Der filtrirten Flüssigkeit setze unter Umrühren fünfzig (50) Theile phosphorsaures Natron, gelöst in dreihundert (300) Theilen destillirtem Wasser hinzu.

Den dadurch entstandenen Niederschlag sammle nach einigen Stunden auf einem Filter, wasche ihn mit Wasser aus und trockne ihn bei gelinder Wärme.

Die phosphorsaure Kalkerde sei ein leichtes, blendend weisses, in Wasser unlösliches, in kohlensäurehaltigem Wasser etwas, in Essigsäure nicht leicht und nur zum Theil ohne Aufbrausen lösliches Pulver. In Salpetersäure muss sie sich ohne Aufbrausen gänzlich lösen, welche Lösung durch salpetersaures Silber eine sehr schwache, durch Chlorbaryum aber keine Trübung erleiden darf und mit Schwefelammonium, nach Zumischung überschüssigen Salmiakgeistes, einen weissen, aber keineswegs gefärbten Niederschlag ausgiebt.

Geschichtliches.

Das Kalkphosphat ist ein sehr altes Arzneimittel, das Anwendung fand, ehe man seine näheren Bestandtheile kannte. Weissgebranntes Elfenbein (*Ebur philosophice ustum*), Menschenschädel (*Cranium humanum*), besonders von Menschen, welche eines gewaltsamen Todes gestorben waren, gebranntes Hirschhorn (*Cornu Cervi ustum*), die weissen Excremente des Hundes (*Album Graecum*), auch Zähne und Knochen von vielen anderen Thieren, also sämmtlich Kalkphosphat enthaltende Substanzen, bildeten einen nicht unwesentlichen Theil des Arzneischatzes, selbst noch vor circa hundert Jahren. Vor ungefähr drei Decennien wurde das reine Kalkphosphat von BENEKE als Ernährungsmittel des Knochengerüstes empfohlen und von vielen, wie versichert wurde, mit Erfolg angewendet.

Vorkommen in der Natur.

Kalkphosphat ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Natur sehr verbreitet, es findet sich aber als Mineral in grösseren Ablagerungen nicht häufig. Es ist bis höchstens zu 0,5 Proc. ein Bestandtheil der Ackererde und gelangt daraus in die Pflanzen, besonders in die Getreidearten. Der Apatit, welcher aus circa 80 Proc. basischem Kalkphosphat besteht und bis zu 14 Proc. Fluor- oder Chlorcalcium enthält und der Formel: CaFl od. $CaCl + 3(3CaO,PO^5)$ entspricht, fand sich schon im Urgebirge vor. Zertrümmert, verwittert, aufgelöst durch kohlensäurehaltiges Wasser und aus diesem nach Verlust an Kohlensäure wiederum abgeschieden gelangte er unter Mitwirkung der die Erdoberfläche verändernden Revolutionen überall hin. Es giebt kaum eine Gebirgsformation oder eine Erdschicht, welche nicht wechselnde Mengen dieses Minerals enthielte. Ein sehr reiches apatithaltiges Lager wurde vor mehreren Decennien zu Logrosan und Truxillo in der Provinz Estremadura in Spanien gefunden und das

Mineral mit dem Namen **Phosphorit** belegt. Dies Mineral entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $3\,CaFl + 4\,(3\,CaO, PO^5)$. Vor mehreren Jahren wurden Phosphoritlager in Norwegen auf der Insel Karzeroe und im Nassauischen aufgefunden und als Dungmaterial verwerthet. **Sombrerit** (Sombreroguano) findet sich auf den Antillen unter Guanolagern. Derselbe ist ein durch Auslaugung des Guanos in Phosphat verwandelter Korallenkalk. **Koprolithen**, welche circa 60 Proc. Kalkphosphat enthalten, sind fossile Excremente vorweltlicher Landthiere, und werden in Deutschland, Russland, Sibirien in mächtigen Strichen gefunden. Im Blut, in der Milch, dem Harne und den Excrementen der Thiere, in der Asche der Vegetabilien, besonders den Samen der Getreidearten ist Kalkphosphat ein wesentlicher Bestandtheil. Die Masse des Knochengerüstes der Wirbelthiere besteht hauptsächlich aus basischem Kalkphosphat mit wenigem Kalkcarbonat.

Verschiedene Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde.

Als eine dreibasische Säure bildet die Phosphorsäure mit der Kalkerde drei verschiedene Verbindungen und zwar mit 3 Aeq. Kalkerde (Calciumoxyd) das **basische**, mit 2 Aeq. Kalkerde das **neutrale**, und mit 1 Aeq. Kalkerde das **saure** Kalkphosphat.

basisch-phosphorsaurer Kalk	neutraler phosphorsaurer Kalk	saurer phosphorsaurer Kalk
$3\,CaO, PO^5$	$2\,CaO, HO, PO^5$	$CaO, 2\,HO, PO^5$

Nach den Ansichten der modernen Chemie, welche die Phosphorsäure ebenfalls als dreibasische Säure, aber das Phosphat mit 3 Atomen Calcium als normales Salz betrachtet, ist letzteres Phosphat **neutrales**, das neutrale der dualistischen Chemie **saures** und das saure Salz ein **zweisäuriges**.

Neutrales Calciumphosphat	saures Calciumphosphat	zweisäuriges Calciumphosphat
$\left.\begin{array}{l} PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ \quad\;\; \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l} PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ \quad\;\; \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ PO''' \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right\}$	$\begin{array}{l} PO''' \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \\ \quad\;\; \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ PO''' \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \end{array}$

oder

$Ca''_3\,(PO''')_2\,O_6$	$(PO''')_2\,Ca''_2\,H_2\,O_6$	$(PO''')_2\,Ca''\,H_4\,O_6$

Die erste Verbindung wird durch Knochenasche repräsentirt, die zweite ist das officinelle Phosphat, und die dritte war früher unter dem Namen *Acidum phosphoricum ex ossibus* officinell.

Darstellung des officinellen Kalkphosphats.

Das officinelle Kalkphosphat ist das sogenannte neutrale, nach Ansicht der modernen Chemie das saure Calciumphosphat. Die Vorschrift der Pharmakopöe ist eine sehr deutliche und nur in soweit zu bemängeln, dass eine unzureichende Menge Natronphosphat zur Verwendung kommt und die Fällung des Kalkphosphats nicht aus der heissen Lösung stattfindet. Aus kalten Lösungen ist der Niederschlag zuerst sehr voluminös und gelatinös, was das Auswaschen und Trocknen desselben sehr erschwert. Lässt man die Fällung einen Tag stehen, so wird der Niederschlag schwer und senkt sich in einer solchen Form zu Boden, wie er aus heissen Flüssigkeiten alsbald abscheidet. Der getrocknete Niederschlag ist übrigens aus kalten und heissen Flüssigkeiten gewonnen physikalisch und chemisch gleich. Damit der Niederschlag ein blendend weisser werde, ist die Beseitigung des Eisens aus der Kalklösung eine hauptsächliche

Sorge. Dieselbe geschieht in gleicher Weise, wie bei Bereitung der *Calcaria carbonica praecipitata*, S. 382, näher beschrieben ist. Durch den Chlorkalk wird in der neutralen Chlorcalciumlösung das etwa vorhandene Eisenchlorür in Chlorid verwandelt und aus dem Chlorid durch das im Chlorkalk vorhandene Kalkhydrat das Eisen als Eisenoxydhydrat abgeschieden. Die Pharmakopöe lässt scheinbar zum Ueberfluss diese Fällung durch Aetzammon vervollständigen. Da jedoch durch diese alkalische Base etwas Kalkphosphat abgeschieden wird und dieses Kalkphosphat immer noch Spuren Eisen enthält, so ist der Aetzammonzusatz praktisch richtig.

Die Vorschrift lässt 20 Th. Kreide oder gepulverten Marmor mit 50 Th. Salzsäure und Wasser behandeln, sie lässt also einen Ueberschuss Kalkcarbonat anwenden. Es folgt daraus eine neutrale Chlorcalciumlösung.

$HCl, 12,16\,Aq.$		CaO, CO^2		off. Salzsäure		Kalkcarbonat
146	:	50	=	50	:	17,13

Daraus entstehen 19 Th. Chlorcalcium

CaO, CO^2		$CaCl$		Kalkcarbonat		Chlorcalcium
50	:	55,5	=	17,13	:	19,014

Zur Fällung dieses Chlorcalciums schreibt die Pharmakopöe 50 Th. krystall. Natronphosphat vor. Das Schema des chemischen Vorganges der Fällung ist

$$2\,CaCl \text{ u. } 2\,NaO, HO, PO^5 + 24\,Aq. \text{ geb. } 2\,NaCl \text{ u. } 2\,CaO, HO, PO^5 + 3\,Aq.$$

2 Aeq. Chlorcalcium werden also durch 1 Aeq. neutralen Natronphosphats zersetzt.

$2\,(CaCl)$		$2\,NaO, HO, PO^5 + 24\,Aq.$		Chlorcalcium		Natronphosphat
$2 \times 55,5$	:	358,5	=	19,0	:	$x\,(= 61,36)$

Demnach schreibt die Pharmakopöe zu wenig des Natronsalzes vor. Statt 50 Th. hätte sie wenigstens 60 Th. setzen sollen, um so mehr als auch durch Zusatz von Chlorkalk noch ein Bruchtheil Chlorcalcium dazu kommt. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von 60 Th. Natronphosphat fast 27 Th.

Denselben Niederschlag erlangt man, wenn man zur Weisse gebrannte Knochen mit 25proc. Salzsäure behandelt und die Lösung mit Aetzammon bis zur Neutralisation der Lösung ausfällt. 50 Th. Salzsäure werden mit 22 Th. oder soviel gebrannter Knochen digerirt, dass ein Theil der letzteren ungelöst bleibt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit 29—30 Th. oder soviel Aetzammon vermischt, bis eine neutrale Flüssigkeit entsteht. Ein Zusatz von etwas (1/2 Th.) Chlorkalk ist auch hier nothwendig, um Spuren Eisen, welche sich stets in der Knochenerde vorfinden, zu beseitigen. Dann hat man aber nothwendig, die Lösung mit etwa 2 Th. Aetzammon zu versetzen, um ein eisenhaltiges Kalkphosphat auszufällen, nach Verlauf eines halben Tages zu filtriren und das Filtrat mit Aetzammon (28 Th.) weiter zu behandeln. Den Vorgang bei Darstellung aus Knochenerde erklären folgende zwei Schemata:

1) Knochenerde $3\,CaO, PO^5$ und Chlorwasserstoff $2\,HCl$ geben Chlorcalcium $2\,CaCl$ und saure phosph. Kalkerde $CaO, 2\,HO, PO^5$.

2) saure phosph. Kalkerde $CaO, 2\,HO, PO^5$ und Chlorcalcium $2\,CaCl$ und Ammon NH^3 geben neutrale phosph. Kalkerde $2\,CaO, HO, PO^5$ und Chlorcalcium $CaCl$ und Chlorammonium NH^4Cl.

Würde man das Aetzammon im Ueberschuss hinzusetzen, so entzieht es der gefällten neutralen phosphorsauren Kalkerde noch Phosphorsäure, und der Niederschlag wird zu dem sogenannten basischen Salze ($3\,CaO, PO^5$), welches amorph ist.

Eigenschaften des offic. Kalkphosphats.

Die officinelle phosphorsaure Kalkerde ist ein blendend weisses, zartes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser beinahe unlösliches, ohne Aufbrausen in Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure leicht lösliches Pulver. In Kohlensäure haltendem Wasser, auch in Chlornatrium- und Ammonsalzlösungen ist sie etwas auflöslich. Sie enthält verschiedene Mengen Krystallwasser, je nach dem Maasse der Wärme, bei welcher die Fällung geschah, und der Länge der Zeit, welche der Niederschlag in der Fällungsflüssigkeit verblieb. Die chemische Zusammensetzung entspricht den Formeln $2\,CaO, HO, PO^5 + 3\,HO$ und $2\,CaO, HO, PO^5 + 4\,HO$. Mittelst Oxalsäure wird aus der essigsauren Lösung Kalkerde gefällt, mit Silbernitratlösung übergossen färbt sich das Präparat gelb wegen des Gehalts an Phosphorsäure. Unter dem Mikroskop gleichen die Partikeln des Präparats säulenförmigen Krystallen, deren Oberfläche verwittert ist.

Prüfung des offic. Kalkphosphats.

Die Reinheit ergiebt sich durch die Auflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure, ohne dass dabei ein Aufbrausen stattfindet (Knochenerde braust wegen eines geringen Gehalts an Kalkcarbonat auf). Die Lösung soll völlig wasserhell und farblos sein und höchstens beim Zusatz von salpetersaurer Silberlösung opalisiren, was einen Rückhalt einer unbedeutenden Spur Chlorcalcium oder Chlornatrium in Folge nicht ausreichend lange fortgesetzten Auswaschens andeutet. Durch Barytnitrat darf diese saure Lösung nicht getrübt werden, das Präparat darf also kein Kalksulfat enthalten. Diese Verunreinigung könnte durch Verwendung eines glaubersalzhaltigen Natronphosphats in das Präparat hineingekommen sein. Jene saure Lösung mit Aetzammon übersättigt und dann mit Schwefelammonium versetzt setzt einen rein weissen Niederschlag ab, der gefärbt sein würde, wenn eine Verunreinigung mit Schwermetallen vorläge. Schwefelammonium fällt reines Kalkphosphat unverändert rein weiss aus.

Anwendung.

In physiologischer Beziehung ist die phosphorsaure Kalkerde ein nothwendiges Material zum Aufbau des thierischen Knochengerüstes und unerlässlich bei der Zellenbildung. Im letzteren Falle sind die Proteïnkörper die Vermittler, die man auch immer mit phosphorsaurer Kalkerde verbunden antrifft. Obgleich man den grössten Theil des genommenen Phosphats in den Faeces wiederfindet, so hat sich dennoch sein Gebrauch bei Knochenerweichung, Rhachitis, Knochenfracturen, bei Oxalurie mit Diarrhöe, scrofulösen Leiden, Geschwüren, Diarrhöe der Kinder in der Zahnungsperiode, allein oder mit tonischen Mitteln (besonders Eisenoxyd) in Gaben von 0,5—1,0—2,0 Gm. heilsam bewiesen.

Calcaria sulfurica usta.

Gebrannter Gyps. Calcarĭa sulfurĭca usta. Gypsum ustum. *Plâtre cuit. Sulfate de chaux calcinée. Gypse calciné. Burnt plaster. Burnt gypsum.*

Der gebrannte Gyps soll ein weisses, amorphes Pulver sein, welches mit einem halben Theile Wasser zu einem Brei gemacht nach einigen Minuten hart wird.

Er werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Vorkommen des Kalksulfats in der Natur und verschiedene Arten desselben.

Schwefelsaurer Kalk, Kalksulfat, kommt in der Natur viel und häufig wasserhaltig ($CaO, SO^3 + 2HO$) und wasserfrei (CaO, SO^3) vor. Der wasserhaltige hat den Namen Gyps (Gips), der wasserfreie den Namen Anhydrit erhalten. Letzterer bildet den geformten Anhydrit oder den Anhydritspath, Muriazit, Würfelspath, wenn er in Würfeln zerspringt, den halbgeformten oder fasrigen Anhydrit, wenn sein Gefüge parallelfaserig ist, den Körneranhydrit, wenn er auf dem Bruche splitterig körnig ist. Vulpinit ist ein quarzhaltiger Anhydrit. Das wasserhaltige Kalksulfat, der Gyps, bildet monoklinoëdrische säulen- oder tafelförmige Krystalle, häufig Zwillingskrystalle (Schwalbenschwänze). Er ist farblos oder verschieden gefärbt und hat ein spec. Gew. von 2,2—2,4. Die wichtigsten Arten sind: Der Gypsspath, bekannter unter dem Namen Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, *Lapis specŭlāris*, *Glacĭes Mariae*, war vor Zeiten officinell und wird auch noch heute von Landleuten zu sympathetischen Kuren oder gepulvert als Streumittel auf rosenartige Entzündungen benutzt. Er ist in dünnen durchsichtigen Blättern spaltbar. Fasergyps ist aus parallelen Fasern zusammengesetzt. Schaumgyps oder schuppiger Gyps findet sich in schuppigen Massen anderen Mineralien eingesprengt. Körniger Gyps oder Alabaster bildet harte, körnig-krystallinische oder saccharoïdische, durchscheinende bis kantendurchscheinende Massen. Gypserde oder Stinkgyps nennt man mit Bitumen durchtränkte Gypsarten.

Darstellung des gebrannten Gypses.

Zur Darstellung des sogenannten gebrannten Gypses kann nur der natürliche wasserhaltige gebraucht werden. Der natürlich vorkommende Anhydrit bildet gepulvert und mit Wasser angerührt keine erhartende Masse. Der wasserhaltige Gyps enthält 20,93 Proc. Krystallwasser, welches bis zu 16 Proc. bei der Temperatur des siedenden Wassers verdampft, zu seiner völligen Verdampfung aber eine Temperatur von 180—200° erfordert. Ein durch Erhitzen bis zu dieser Temperatur entwässerter Gyps mit circa dem halben Gewicht Wasser angerührt bildet einen Brei, welcher innerhalb von 5—10 Minuten zu einer festen Masse erstarrt. Dieses Erharten ist die Folge der Bindung des Wassers oder der Wiederaufnahme von Krystallwasser, also die Umwandlung des entwässerten Gypses in wasserhaltigen. Die Bindung des Wassers ist ein Krystallisationsprocess und geschieht unter Wärmeentwickelung, in Folge des Ueberganges des flüssigen Wassers in den eisförmigen Zustand.

Hat die Entwässerung des Gypses bei einer Temperatur stattgefunden, welche über 250° hinausgeht oder der Rothglühhitze nahe liegt, so ist er mehr oder weniger gesintert und er erhartet dann sehr langsam, oder unvollkommen, oder gar nicht. Einen solchen gebrannten Gyps nennt man todtgebrannt.

Kleine Mengen Gyps erhitzt man in Form eines groben Pulvers behufs der Entwässerung unter fortwährendem Umrühren in flachen eisernen Kesseln, so lange eine darüber gehaltene kalte Glasscheibe beschlägt. Grössere Mengen brennt man in einem gewöhnlichen Backofen. Nachdem der Backofen geheizt ist und die Kohlen herausgenommen sind, giebt man den Gyps in ungefähr taubeneigrossen Stücken auf die Sohle des Ofens, schliesst die Thür und überlässt ihn anderthalb Tage dieser Wärme. Wenn ein in das Mundloch des Ofens gehaltenes kaltes Stück Glas oder blankes Metallblech nicht mehr beschlägt, so ist die Entwässerung beendet. In grossen Gypsbrennereien benutzt man Gypsöfen, welche eine den Kalköfen ähnliche Form und Einrichtung haben. In allen Fällen ist es die hauptsächlichste Aufgabe des Gypsbrenners, die Entwässerung bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken und eher wenige Procente Wasser im Gyps zu lassen, als durch eine zu starke Hitze die Entwässerung vollständig zu machen. Auch der nicht total entwässerte Gyps zeigt eine gleiche Fähigkeit, mit Wasser eine schnell erhartende Masse zu bilden. In der Rothglühhitze schmilzt der Gyps zu einer beim Erkalten dem Anhydrit ähnlich krystallinischen Masse.

Der gebrannte Gyps kommt gepulvert oder, wie es in der Kunstsprache heisst, k l a r g e s c h l a g e n oder g e m a h l e n, verpackt in hölzernen Fässern in den Handel.

Eigenschaften des gebrannten Gypses.

Der gebrannte Gyps bildet ein weisses oder auch häufig ein schmutzig weisses, trocknes, amorphes Pulver, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser in einigen Minuten zu einer harten, schwer zu zerbrechenden Masse erstarrt.

Der gebrannte Gyps hat die Formel

$$CaO, SO^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O_2$$

Aufbewahrung und Prüfung.

Obgleich der gebrannte Gyps an der Luft nur sehr langsam Wasser anzieht und er selbst ein halbes Jahr lang einfach in Papier eingehüllt aufbewahrt werden kann, ohne seine Eigenschaft, mit Wasser zu erharten, merklich einzubüssen, so ist es doch nothwendig, ihn in dichten Kästen oder Glasgefässen an einem trocknen Orte aufzubewahren, um ihm seine Eigenschaften sicher zu erhalten. Die Prüfung des gebrannten Gypses auf Güte ist nur auf die erwähnte Eigenschaft gerichtet und in wenigen Minuten leicht ausgeführt.

Anwendung des gebrannten Gypses.

Die Pharmakopöe recipirte den Gyps nur wegen seiner häufig vorkommenden chirurgischen Verwendung bei Knochenbrüchen. Ein Gypsverband geschieht, um das gebrochene Glied unbeweglich zu machen. Gebrannter Gyps wird mit circa der Hälfte seines Gewichtes Wasser von mittlerer Temperatur zu einem Brei gemacht und damit in 1—2 Ctm. dicker Lage mit Hilfe eines baumwollenen Stück Zeuges das Glied eingehüllt. Will man die Erhartung des Gypsbreies verlangsamen, so erreicht man dies durch einen Zusatz von wenig Glycerin. Eine Mischung aus 100 gebranntem Gyps, 50 Wasser und 5 Glycerin erhartet erst nach einer Stunde, mit 10 Glycerin nach drei bis vier Stunden. Die Masse ist dann aber weniger hart. Im pharmaceutischen Laboratorium benutzt man ihn zum Verschluss und Dichtmachen (Lutiren) der Apparate. Mit Mehl gemischt, auch wohl mit Anis aromatisirt wendet man ihn als Ratten- und Mäusegift an. In den Künsten und der Technik ist seine Anwendung eine sehr grosse. Man benutzt ihn z. B. zur Darstellung der Gypsfiguren, zu Abgüssen von Münzen und anderen Gegenständen, zur Herstellung von Stuck und künstlichem Marmor, zur Bereitung von Mörtel und Cäment.

Calcaria usta.

Gebrannter Kalk. Calcaria. Calx viva. *Chaux vive. Chaux caustique. Lime.*

Eine weissliche dichte Masse, welche mit ungefähr einem halben Theile Wasser besprengt sich stark erhitzt und in ein weisses Pulver zerfällt, mit einer grösseren Menge aber einen dicken Brei liefert. Dieser Brei muss sich in verdünnter Salpetersäure fast ohne alles Aufbrausen lösen und hierbei nur eine geringe Menge ungelöst zurücklassen; diese mit Salmiakgeist gesättigte Lösung darf durch Schwefelammonium nicht oder doch nur sehr wenig verändert werden.

Man bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen auf.

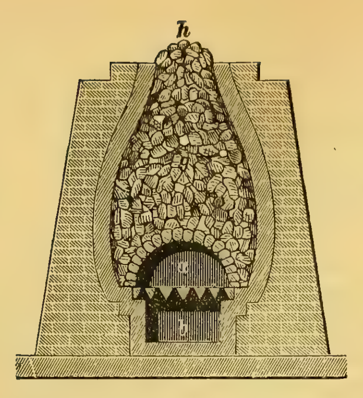
Geschichtliches.

Der gebrannte Kalk war schon in den ältesten Zeiten, in welchen er als Mörtel Verwendung fand, bekannt. Der chemische Unterschied zwischen gebranntem und ungebranntem (kohlensaurem) Kalk wurde jedoch erst von dem Englischen Chemiker BLACK (spr. bläck) 1756 nachgewiesen. Im Jahre 1808 gelang HUMPHRY DAVY (spr. hömmfri dehwi) der Nachweiss, dass die Kalkerde das Oxyd eines Leichtmetalls sei.

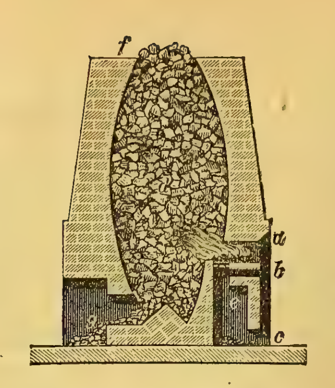
Vorkommen der Kalkerde in der Natur.

Die Kalkerde hat eine ausserordentliche Verbreitung in der Natur und findet sich in allen drei Reichen derselben, z. B. an Kohlensäure gebunden als Kalkstein, Kreide, Marmor, und in reinster und krystallisirter Form als Kalkspath, Isländischer Doppelspath; an Schwefelsäure gebunden als Gyps, Alabaster, Marienglas, Anhydrit; an Phosphorsäure gebunden als Apatit, Phosphorit, als Knochenerde; als Chlorcalcium im Seewasser, mineralischen Wässern. Im Pflanzenreiche findet sie sich allgemein mit organischen und anorganischen Säuren verbunden. Sie ist daher ein Hauptbestandtheil der Pflanzenasche.

Das Mineral, aus welchem der gebrannte Kalk dargestellt wird, ist der Kalkstein, eine dichte natürliche kohlensaure Kalkerde. Durch Weissglühhitze wird die Kohlensäure aus dieser Verbindung ausgetrieben, und die Kalkerde bleibt im caustischen Zustande zurück, vermischt mit den übrigen Verunreinigungen des Kalksteins, wie Kali, Natron, Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure. In manchen Gegenden am Meere benutzt man auch statt des Kalksteins Muschelschalen. Ein dichter Kalkstein verliert schwieriger, ein lockerer leichter die Kohlensäure. Das Brennen des Kalksteins geschieht in den sogenannten Kalköfen. Diese haben eine verschiedene Construktion, je nachdem sie ein ununterbrochenes Kalkbrennen zulassen oder nicht. Noch sehr im Gebrauch sind die Oefen mit unterbrochenem Gange oder periodischem Betriebe. Ein solcher besteht aus feuerfesten Backsteinen. Beim Füllen desselben mit Kalksteinen wird über dem Feuerraum (*a*) aus grösseren Stücken dieses Materials eine Art Gewölbe errichtet, welches den durch die Gicht (*h*) locker aufgeschütteten Kalksteinen als Basis dient. Von der Einrichtung eines Kalkofens mit ununterbrochenem Gange oder continuirlichem Betriebe giebt die folg. Fig. ein Bild. *a* ist der Heizraum, *b* die Oeffnung unter dem Roste



Höhendurchschnitt eines Kalkofens mit periodischem Betriebe.



Höhendurchschnitt eines Kalkofens mit continuirlichem Betriebe.

für den Luftzug, *e* der Aschenraum. Von *a* aus schlägt die Flamme in den mit Kalksteinen gefüllten Schacht hinein. Durch die Oeffnung *g* wird der gargebrannte Kalk herausgenommen, während man durch die Gicht *f* frischen Kalkstein nachschüttet. Um die unterste Kalksteinschicht zu durchglühen, wird im Anfange der Heizung auch in *g* ein heftiges Feuer unterhalten.

Wird der Kalkstein im Anfange der Erhitzung alsbald zu stark geglüht, so tritt eine Schmelzung oder ein Zusammensintern des kohlensauren Kalkes ein, und die Kohlensäure wird nicht vollständig ausgetrieben, oder beigemischte Kieselsäure bildet geschmolzene Silicate. Ein gebrannter Kalk dieser Art löscht sich nicht und heisst todtgebrannt.

Die Darstellung des gebrannten Kalkes zu einigen besonderen chemischen Zwecken aus weissem Marmor geschieht am besten in einem unglasurten, unten am Boden mit einem Loche versehenen, bedeckten Blumentopfe, welcher mit haselnussgrossen und angefeuchteten Marmorstücken gefüllt zwischen Kohlen gestellt und bis zum schwachen Weissglühen erhitzt in dieser Temperatur ¼ Stunde erhalten wird.

Im Handel unterscheidet man fetten und mageren Kalk. Letzterer enthält mehrere Procente Bittererde (Magnesia) und Thonerde. Durch die Schnelligkeit, mit der er sich löscht und durch die stärkere Erhitzung dabei, lässt sich der fette Kalk leicht vom mageren unterscheiden.

Eigenschaften des gebrannten Kalkes.

Aetzkalk kommt, je nach der Beschaffenheit des Kalksteins, aus welchem er dargestellt ist, in mehr oder weniger dichten oder lockeren weisslichen oder weisslich aschgrauen, harten, staubigen Stücken im Handel vor. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an und zerfällt unter beträchtlicher Vermehrung seines Volums in Pulver, welches allmälich Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und zu $CaO, HO + CaO, CO^2$ wird. Die Güte des Kalkes erkennt man daran, dass er mit ungefähr seinem halben Gewicht warmem Wasser besprengt sich nach einigen Minuten stark erhitzt, Wasserdämpfe ausstösst und zu einem weissen Pulver (Kalkhydrat) zerfällt, welches in schwacher Rothgluth wieder zu Aetzkalk wird. In seiner Lösung bedarf er bei mittlerer Temperatur 800 Th. Wasser, von siedendheissem Wasser aber gegen 1300 Th. Daher trübt sich die in der Kälte dargestellte und filtrirte Kalklösung beim Erhitzen.

Das Calcium stellte CARON durch Zersetzung von Chlorcalcium (CaCl) mittelst Natriummetalls in starker Glühhitze dar. Das Calcium hatte eine messing-

gelbe Farbe und ein spec. Gew. von 1,5778. Mit Sauerstoff bildet es Calciumoxyd oder Kalkerde (CaO). Das Hydrat der Kalkerde ist CaO, HO. Beim Glühen der kohlensauren Kalkerde entweicht Kohlensäure und Aetzkalk bleibt zurück. CaO, CO^2 zerfällt in CO^2 und CaO. Die moderne Chemie fand Calcium biaffin oder zweiatomig; es verbindet sich demnach stets mit 2 Atomen eines einatomigen Elements, z. B. Calciumchlorid, $Ca''Cl_2$. Die Verbindung des Calcium mit Hydroxyl liefert das Calciumhydrat, Calciumhydroxyd = $\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $Ca''\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$
Beim Glühen des Calciumcarbonats entweicht Kohlensäureanhydrid unter Hinterlassung von Calciumoxyd.

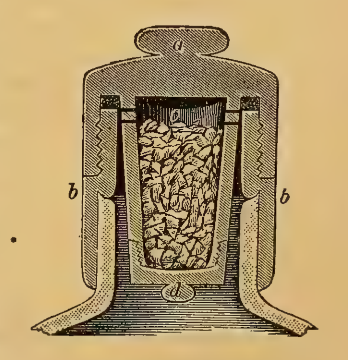
Calciumcarbonat		Kohlensäureanhydrid		Calciumoxyd
$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2$	zerfällt in	CO_2	und	CaO.

Aufbewahrung des Aetzkalks.

Die **Aufbewahrung** grösserer Mengen des gebrannten Kalkes ist schwierig. Am besten gelingt sie in dicht verschlossenen (oder mit Papier) verklebten Blechbüchsen, welche man in einem geschlossenen Kasten, in welchen einige Kalkstücke gelegt sind, bewahrt hält.

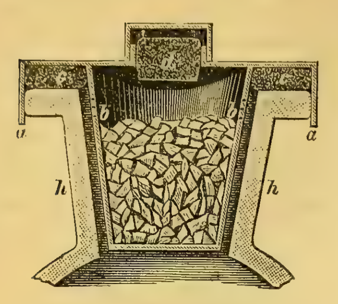
Anwendung.

In der Medicin wird der gebrannte Kalk innerlich in Form der wässrigen Lösung (*Aqua Calcariae*), äusserlich zuweilen für sich oder mit Aetzkali gemischt oder zusammengeschmolzen als Causticum angewendet. In der pharmaceutischen Praxis findet er bei Darstellung chemischer Präparate eine häufige Anwendung als **Kalkhydrat** oder **gelöschter Kalk** und als **Kalkmilch**. Kalkhydrat wird durch Besprengen des gebrannten Kalkes mit ⅓ seines Gewichtes Wasser, die Kalkmilch durch Vermischen von 1 Volum Kalkhydrat mit circa 15 Volum Wasser dargestellt. Wichtig ist der Aetzkalk aber für die Aufbewahrung und Austrocknung hygroskopischer vegetabilischer und animalischer Stoffe. Behufs der Aufbewahrung dieser Stoffe bringt man in den Kasten oder das Gefäss eine Schicht Aetzkalkstückchen. Der Luft, die hinzutritt, entzieht der Kalk nicht nur die Feuchtigkeit, er entzieht dieselbe auch dem aufzubewahrenden Stoffe. Es existiren zur Verwerthung dieser Eigenschaft des Aetzkalkes verschiedene bequem zu handhabende Vorrichtungen, von welchen hier einige erwähnt sein mögen. Auf Flaschen und krugförmige Standgefässe hat man Stopfen mit Kalkbehälter. Den Flaschenrand umfasst durch Aufkitten festsitzend ein breiter zinnerner Ring *b*, oberhalb mit Schraubenwindung zur Aufnahme eines Schraubenstopfens *a*. Zur Beförderung eines luftdichten Schlusses liegt in dem Deckel ein Gummiring, der beim Aufschrauben des Deckels gegen den Ring *b* gedrückt wird. Der Mittelkörper des zinnernen Stopfens erweitert sich nach Innen in Form eines Hohlgefässes *c*, welches offen ist und durch Aufschrauben eines Schlussdeckels *d* dicht verschlossen wird. Dieses Hohlgefäss wird halb mit erbsengrossen Aetzkalkstückchen gefüllt. Zur Verbindung des Inneren dieses Hohlgefässes mit dem Inneren des Standgefässes befinden sich oberhalb in der Gegend von *c* mehrere feine Bohrlöcher. Weniger elegant als diese zinnernen Verschlüsse ist folgen-

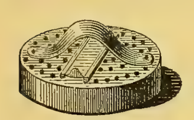


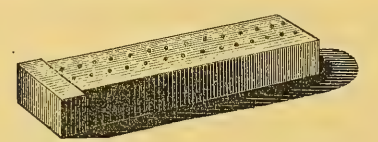
Flaschenverschluss mit Kalkbehälter.

der aus Weissblech gefertigter Verschluss von Standgefässen. *a a* ist ein über den Rand des Gefässes *h* dicht fassender Blechdeckel mit in der Mitte angelöthetem blechernen Hohlgefäss *bb*, welches durch eine mittelst eines Korkes *d* verschliessbare Oeffnung mit Aetzkalkstückchen halb gefüllt ist. Der Kork *d* ist durch eine übergreifende Kapsel *e* bedeckt. Die Verbindung des Kalkes in dem Hohlgefäss mit dem inneren Gefässraum wird durch kleine Löcher bei *b* vermittelt. Fürchtet man ein Hindurchstäuben des Kalkes, so legt man auf den Kalk eine Baumwollenschicht. Der dichte Schluss des Deckels auf dem Gefäss ist durch einen Kautschukring *cc* bewirkt. Für büchsenförmige Gefässe hat man Kalkdosen aus Weissblech mit Griff und auf der perforirten oberen Seite mit einem Schiebeverschluss. Diese Kalkdosen setzt man auf den hygroskopischen Inhalt der Büchsen. Für Vorrathskästen leicht schimmelnder Pflaster bedient man sich der Kalkkästen von parallelipipedischer Form, welche an dem einen Ende mit einem übergreifenden Deckel geschlossen und nur auf einer Seite forirt sind. Das Austrocknen von Gummiharzen, Castoreum, Moschus etc. lässt sich durch Aufbewahren über Aetzkalk vollständig erreichen.



Blecherner Gefässverschluss mit Kalkbehälter.


Kalkdose in Porcellanbüchsen zu setzen.


Kalkkästen als Einsatz in Kästen mit leicht schimmelnden Pflastern.

Prüfung des Aetzkalks.

Der Aetzkalk, wie man ihn gewöhnlich im Handel erhält, ist für die meisten Fälle der Verwendung auch brauchbar. Man sieht ihn für gut an, wenn sein frisch bereitetes Hydrat in verdünnter Salpetersäure sich ohne merkliches Aufbrausen löst und nur einen geringen Rückstand (Gestein und Thonerdeverbindungen) hinterlässt. Eisenoxyd und auch Manganoxyd werden gefällt und erkannt, wenn man die filtrirte salpetersaure Lösung mit Aetzammonflüssigkeit im Ueberschuss und dann mit Schwefelammonium versetzt. Dadurch soll nach dem Wortlaut der Pharmakopöe die Flüssigkeit nicht oder nur sehr wenig verändert werden. Eine graue Trübung wird immer, eine schwärzliche von Schwefeleisen herrührend häufig eintreten, denn geringere oder grössere Spuren Kalkphosphat, Thonerde, Eisenoxyd sind auch in dem besten Kalk anzutreffen. Die Anforderungen der Pharmakopöe gehen in dieser Hinsicht etwas zu weit.

Camphora.

Kampfer. Camphŏra. *Camphre. Camphor.*

Camphora officinarum Nees (**Laurus Camphora** Linn.).

Weisse, durchsichtige, im Bruche eckige und unregelmässige, blätterige, glänzende, zähe, mit Weingeist besprengt zerreibliche Stücke, welche im

Handel in scheibenförmigen, oberhalb convexen, unterhalb concaven Kuchen vorkommen. Der Kampfer ist von durchdringendem, eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch und hinterlässt auf der Zunge das Gefühl von Kälte; erhitzt schmilzt er, verflüchtigt sich, verbrennt mit leuchtender Flamme und dichtem Rauche. Vom Wasser wird der Kampfer nicht gelöst, leicht aber von Weingeist, Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen.

Man bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen auf.

Camphora officinarum NEES ab ESENBECK.
Synon. *Laurus Camphora* L.
Fam. **Laurineae**. Sexualsyst. **Enneandria Monogynia.**

Geschichtliches.

Der Kampfer scheint den alten Griechen und Römern nicht bekannt gewesen zu sein. AËTIUS aus Amida in Mesopotamien, im 6. Jahrh. nach Chr. Arzt in Constantinopel, erwähnt in seinen Werken eine Substanz, welche für Kampfer gehalten werden kann. Im 11. und 12. Jahrhundert war der Kampfer in Europa bekannter und zur Zeit des PARACELSUS schon sehr im Gebrauch. Seine Herstammung kannte man nicht. AGRICOLA in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts beschreibt ihn (Caphura) als ein sublimirtes Erdharz. Im 18. Jahrhundert waren es die Holländer, welche den Kampferhandel an sich gerissen hatten und Europa mit Kampfer versahen.

Gewinnung des Kampfers und Handelssorten desselben.

Der Kampfer ist ein flüchtiges Oel in fester Gestalt, ein Stearoptén. Er wird in China, Cochinchina und Japan durch Sublimation aus dem Stamme, den Aesten und Blättern eines zur Familie der Laurineen gehörigen stattlichen Baumes, *Camphŏra officinārum*, gewonnen, welcher Baum im östlichen Asien, oft dichte Waldungen bildend, zu Hause ist. Der Kampfer kommt, befreit vom flüssigen Kampferöl, in Gestalt blassröthlicher zusammengebackener Körner in grosse blecherne, mit Stroh- und Rohrgeflecht umflochtene Cylinder verpackt über Holland (Röhrenkampfer, Holländischer oder Japanischer Rohkampfer) oder in viereckigen, mit Blei ausgeschlagenen Kisten (Kistenkampfer, Chinesischer oder Formosa-Rohkampfer) über England in den Handel. Der Rohkampfer wird in Europa, um ihn von Unreinigkeiten und brenzlichem Oele zu befreien, raffinirt, indem man ihn mit Thon und Kalk gemischt in kurzhalsigen niedrigen Kolben oder in mit konvexen Deckeln geschlossenen Töpfen im Sand- oder Aschenbade einer Sublimation unterwirft.

Der sogenannte Borneokampfer oder Sumātrakampfer ist ein zu therapeutischen und religiösen Zwecken sehr gesuchter Handelsartikel Asiens, der wegen seiner Seltenheit und seines hohen Preises nicht nach Europa gebracht wird. Man gewinnt ihn aus *Dryobalănops Camphŏra* COLEBROOKE (spr. kohlbruk), einem bis zu 200 Fuss hohen, zur Familie der Dipterocarpeen gehörigen Baume der Inseln Borneo und Sumatra. Er findet sich in diesem Baume als Ausschwitzung in Spalten und unter der Rinde in krystallinischen Ablagerungen.

Charakteristik des officinellen Kampfers.

Der officinelle oder raffinirte Kampfer kommt in fast halbkugelförmigen, oben convexen, unten concaven, meist in der Mitte, der Oeffnung des Sublimirkolbens entsprechend, mit einem Loche versehenen, 0,5 bis 1,0 Kgm. schweren, gewöhnlich in grobes dunkelblaues Papier eingeschlagenen Stücken in den Handel.

Er bildet eine farblose, durchscheinende, auf der Schnittfläche glänzende, krystallinische Masse, welche das Ansehen des Eises hat. Er fühlt sich fettig an, ist ziemlich zähe, im Bruche faserig und körnig bröckelnd (und nicht, wie die Pharmakopöe angiebt, blättrig), von eigenthümlichem Geruche und etwas brennendem, hintennach kühlenden bitterlichen Geschmacke. Er verflüchtigt sich allmählig beim Liegen an der Luft und brennt mit russender Flamme. Spec. Gew. 0,990 –0,995 bei mittlerer Temperatur. Bei 175° schmilzt er, bei 204° kocht er und verwandelt sich in einen dichten, weissen, leicht entzündlichen Dampf. Wasser löst ungefähr $^{1}/_{1000}$, Weingeist, Aether, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, fette und flüchtige Oele lösen ihn leicht. Werden kleine Kampferstückchen auf Wasser geworfen, so gerathen sie in eine rotirende Bewegung, welche von der Verdunstung des Kampfers herrührt, durch die geringste Spur Fett aber aufgehoben wird.

Gepulverter Kampfer, *Camphora trita*, wird dadurch hergestellt, dass man Kampferstücke mit alkoholisirtem Weingeist besprengt und in einem porcellanenen Mörser zerreibt Das Pulver wird nicht durch ein Sieb geschlagen. Man lässt den Weingeist abdunsten und schüttet das Pulver locker in sein Standgefäss, was hier ein gut zu verstopfendes Glas ist. Grössere Mengen Kampferpulver stellt man auch wohl dadurch her, dass man mit erwärmtem Weingeist eine gesättigte Auflösung macht, diese mit einem doppelten Volum Wasser mischt, den abgeschiedenen Kampfer in einem Colatorium sammelt und auspresst.

Der Borneokampfer ist weniger flüchtig und je nach seiner Aggregationsform etwas leichter oder schwerer als Wasser. Er lässt sich ohne Zusatz von Weingeist pulvern.

Der Kampfer gehört zu den flüchtigen Oelen. Er bildet ein Stearopten und findet sich auch im Rosmarin, Lavendel, Origanum, einigen Menthaarten, in der Matricaria Parthenium und kann selbst durch Oxydation mittelst Salpetersäure aus Salbeiöl, Bernstein, Valerol dargestellt werden. Früher belegte man, beiläufig erwähnt, die Stearoptene anderer flüchtigen Oele mit dem Namen Kampfer.

Der Kampfer besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Laurineenkampfer oder Japankampfer erhält die Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$ oder $C_{10}H_{16}O$. Der Borneokampfer erhält die Formel $C^{20}H^{18}O^{2}$ oder $C_{10}H_{18}O$. Beide Kampfer stehen in chemischer Beziehung zu einander. Der Borneokampfer (Borneol) vertritt die Stelle eines Alkohols, der Japankampfer die des Aldehyds, und Camphinsäure ($C^{20}H^{16}O^{4}$) ist das dritte Glied dieser Gruppe. Der Japankampfer zerlegt sich mit weingeistigem Kali in Borneol und Camphinsäure, und Borneol liefert durch Oxydation Japankampfer.

Anwendung des Kampfers.

Der Kampfer wirkt in kleineren Gaben beruhigend, in grösseren erregend auf das Nervensystem und erstreckt diese Wirkung besonders auf die Nerven der Respiration, Circulation und Geschlechtsorgane. Man giebt ihn zu 0,03—0,06—0,3 Gm. als lähmungswidriges, krampfstillendes, resorbirendes Mittel bei Krankheiten des Darmkanals, des Herzens, der Respirationsorgane, bei Nervenkrankheiten, Nymphomanie, Hautkrankheiten, gegen Opium- und Canthariden-vergiftung. Aeusserlich wendet man ihn in typhösen, in brandigen Zuständen, gegen Speichelfluss, Rheumatismus, Nervenschmerzen etc. an. Als ein gutes Zahnschmerzmittel dient eine gesättigte Lösung des Kampfers in Aetherweingeist oder Chloroform. Häufig ist der Gebrauch, den Kampfer in kleinen Stücken in Watte gehüllt gegen Zahnschmerz in das Ohr zu stecken. Zur Beseitigung rother Wangen und zur Erzeugung blasser Gesichtsfarbe tragen junge Damen bisweilen Kampfer auf der Brust.

Der Kampfer wird in verschiedenen Formen als innerliches und äusserliches Mittel dispensirt. Die Mischung des Kampfers mit anderen Stoffen lässt sich inniger bewerkstelligen, wenn man ihn frisch mit Weingeist zerrieben hat. Trockne Pulvermischungen mit Kampfer werden unter gelindem Reiben mit dem Pistill hergestellt. Bei starkem Aufdrücken mit dem Pistill reibt sich der Kampfer an Pistill und Mörserwandung an. Diese Mischungen werden in gläsernen Gefässen oder in Wachspapier dispensirt. Wird der Kampfer wässrigen Mixturen zugemischt, so mischt man ihn zuerst mit 3mal soviel Arabischem Gummi, oder kommen Zucker Traganth Eigelb etc. zur Mixtur, mit diesen und verdünnt unter Reiben die Mischung allmälig mit Zuckersaft oder Wasser. Wird er Oel- oder Balsamemulsionen zugesetzt, so löst man ihn zuvor unter Schütteln und gelindem Erwärmen in den Oelen, welche emulgirt werden sollen. Ihn in weingeistigen Flüssigkeiten zu lösen und diese dann mit dem Wasser zu verdünnen, ist eine schlechte Manier, weil er dadurch aus seiner Lösung dennoch ausgeschieden wird und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein durch Schütteln nur sehr schwierig gleichmässig zu vertheilender Rahm abscheidet. Eben so wenig macht ihn ein Chloroformzusatz in Wasser völlig löslich. Ein vorzügliches Umhüllungs- (Lösungs-) Mittel für Kampfer in wässrigen Flüssigkeiten ist kohlensaure oder gebrannte Magnesia. Viele trockne oder harte Harzstoffe macht der Kampfer durch seine Gegenwart flüssig oder weich. In Mischungen mit einigen Gummiharzen und Harzen, besonders dem Stinkasand, verliert er allmälig seinen Geruch. Zu Salben wird er als Pulver mit etwas fettem Oel zerrieben. In dieser Form wird er auch den geschmolzenen, aber nicht zu heissen Pflastern zugesetzt. 8 Th. fettes Oel lösen 3 Th. Kampfer.

Aufbewahrung des Kampfers.

Aufbewahrt wird der Kampfer in gläsernen oder porcellanenen Gefässen mit weiten Oeffnungen, welche dicht verschlossen werden müssen. Grössere Kampfervorräthe bewahrt man am besten in weissblechenen Büchsen oder in Kästen mit Blech ausgeschlagen. Die Kampfergefässe müssen einen kühlen Standort haben. Das Leben und Athmen in einer Kampferdunstatmosphäre ist ungesund und hat eine blasse Gesichtsfarbe, schlechte Zähne, Unlust zum Arbeiten zur Folge.

Prüfung des Kampfers.

Kampfer in Stücken, farblos und durchscheinend ist nicht verfälscht. Als Verfälschungen hat man Salmiak und künstlichen Kampfer genannt. Ersterer bleibt beim Auflösen des Kampfers in Weingeist ungelöst. Der künstliche Kampfer ist einfach chlorwasserstoffsaures Terpenthinöl ($C^{20}H^{16}$, HCl) und wird durch Hineinleiten des trocknen Chlorwasserstoffgases in Terpenthinöl erzeugt. Sein Geruch ist terpenthinöl- und kampferartig. Silbernitratlösung wirkt auf diese Verbindung nicht, doch lässt die Lösung in starkem Weingeist auf Zusatz von Aetzammonflüssigkeit und bei Digestion Chlorammonium als Salzpulver oder flockig fallen, welcher Niederschlag auf Zusatz von wasserfreiem Weingeist nicht gelöst wird. Sicher und rascher findet man diese Verfälschung, wenn man den fraglichen Kampfer in reiner conc. Schwefelsäure unter Erwärmen löst, die Lösung noch warm mit etwas Salpetersäure versetzt, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Silberlösung prüft. Der künstliche Kampfer würde übrigens dem Fälscher theurer zu stehen kommen als der Kampfer im Handel.

Cantharides.

Spanische Fliegen. Canthariden. Cantharides. Muscae Hispanicae. *Cantharides. Mouches d'Espagne. Blistering-flies. Spanish-flies.*

Lytta vesicatoria Fabricius.

Anderthalb bis drei Centimeter lange, goldfarbig-grüne, glänzende Käfer, mit fadenförmigen, schwarzen Fühlhörnern versehen; von unangenehmem Geruch.

In den Monaten Juni und Juli kann man sie sammeln, sie sind dann aber schnell und gut auszutrocknen und in verschlossenen Gefässen vorsichtig aufzubewahren.

Lytta vesicatoria Fabricius.
Synon. *Meloë vesicatorius* Linn.
Insecta. Coleoptera (Käfer). Fam. **Cantharideae.**

Charakteristik der Canthariden.

Lytta vesicatoria, Cantharide, Spanische Fliege oder Pflasterkäfer, ist ein der cylindrischen Form sich nähernder, 1,5—3 Centim. langer, 4—7 Millim. breiter, goldgrüner, mehr oder weniger ins Bläuliche spielender, glänzender Käfer, mit grünen biegsamen gestreiften hornartigen Flügeldecken, die den ganzen achtgliedrigen Hinterleib bedecken, unter welchen Flügeldecken braune häutige Flügel liegen, und mit schwarzen fadenförmigen Fühlhörnern von der Länge des halben Körpers, welche aus eilf mehr langen als breiten Gliedern bestehen. Der Kopf des Insekts ist geneigt, der Mund mit einer Oberlippe, zwei einfachen bogenförmigen Mandibeln (äusseren Fresswerkzeugen), zwei getheilten Kinnladen und 4 fadenförmigen kleinen Antennen (Fühlern) versehen. Der Geruch des lebendigen Insekts ist eigenthümlich mäuseartig, ekelhaft süsslich und etwas betäubend. Der Geschmack ist anfangs schwach harzig, nachher scharf und brennend. Das Männchen ist viel kleiner und hat längere Fühler als das Weibchen. Die mittelgrossen Insecten enthalten das blasenziehende Princip in grösster Menge.

Einsammlung der Canthariden.

Ein sehr grosser Theil Canthariden kommt aus Sicilien, Spanien, Russland, Polen in den Handel. In Deutschland sammeln wir sie Ende Mai und im Juni, in welcher Zeit sie sich in beträchtlichen Mengen auf Eschen, Rheinweiden, Hollunder, Jasmin etc. vorfinden. Nach warmen schönen Tagen werden am frühen Morgen, wenn die Sonne aufgeht, die erstarrten Thierchen auf untergebreitete Tücher abgeschüttelt, gemeiniglich in Flaschen und Töpfe gethan und in die Apotheken zum Verkauf gebracht. Oft scheinen sie dann in Folge der Einschichtung und des Hungers todt, in die Wärme oder an die freie Luft gebracht werden sie nicht selten wieder rührig und fliegen oder kriechen davon. Um sie zu tödten, schüttet man sie in eine Glasflasche mit weiter Oeffnung, übergiesst sie ungefähr auf 1 Liter ihres Volums mit circa 5,0 Gm. Aether, verschliesst das Gefäss dicht und stellt es an einem lauwarmen Orte 36 Stunden bei Seite. Bei dieser Behandlung behalten die Canthariden ihr schönes Aussehen. Nach

der Tödtung werden sie dünn in Papierbeuteln ausgebreitet und an einem warmen Orte, dessen Temperatur 40° C. nie übersteigen darf, besser in der Sonnenwärme, am besten bei lauwarmer Temperatur (25—30° C.) über Aetzkalk ausgetrocknet. Die in letzterer Weise getrockneten Canthariden zeigen eine besonders kräftige Wirkung. 8 Th. frische Canthariden geben 3—3½ Th. trockne aus.

Aufbewahrung der Canthariden.

Die Aufbewahrung der Canthariden hat gar keine Schwierigkeit, wenn dieselben gehörig ausgetrocknet alsbald in dicht zu verstopfenden Glas- oder Blechgefässen untergebracht werden. Man trocknet die Insekten, gleichviel ob selbst gesammelte oder vom Droguisten bezogene, bei einer Temperatur von 30—35° C. aus, bis sie sich zwischen den Fingern leicht pulverig zerreiben lassen, und bringt sie alsbald in die Standgefässe. Auch die gepulverten Canthariden werden nach dem Pulvern in lauer Wärme von hygroskopischer Feuchtigkeit (am besten bei circä 25° C. über Aetzkalk) befreit, ehe sie in das Standgefäss geschüttet werden. Da sich in Weissblechgefässen die Substanzen an und für sich trockner halten und das Material dieser Gefässe von Milben gemieden wird, so ist es besser, gläserne Gefässe nicht anzuwenden. Getrocknete Canthariden nehmen an der Luft Feuchtigkeit auf und werden ein ergiebiger Boden für die Vegetation einer sehr kleinen Milbe (*Acărus coleopteratōrum* Fabr.) und bei schlechtem Verschluss des Gefässes auch der Larven des Bohrkäfers und Nagekäfers (*Ptinus fur* Lin. und *Anobĭum panicēum* Fabr.), welche Thiere die weichen Theile der Cantharide zerstören und davon endlich einen unansehnlichen, fast unwirksamen Rückstand hinterlassen. Zur Tödtung oder Fernhaltung dieser kleinen Thierchen kann man diejenigen Canthariden, welche zu Pflastern und Salben verwendet werden, mit Petroläther besprengen oder in einer Petrolätheratmosphäre erhalten.

Pulverung der Canthariden.

Das Pulvern der Canthariden ist mit Vorsicht auszuführen, denn diese gehören zu den scharfen Giften. Der Arbeiter zieht entweder eine Kappe von doppelt gelegter Gaze über den Kopf oder schützt Mund und Nase mit einem feuchten vorgebundenen Schwamm und die Augen mit einer Staubbrille. Der Cantharidenstaub erzeugt eingeathmet sehr leicht eine Entzündung der Nasenschleimhäute, auch habe ich einige Male Lungenentzündung entstehen sehen, als die Arbeiter die ihnen gegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht befolgten.

Anwendung der Canthariden.

Die Canthariden finden in Form von Pflastern, Salben, Einreibungen vorzugsweise äusserliche Anwendung, um örtlich zu reizen und nach der Haut abzuleiten, die Nerven der Hautcapillaren anzuregen, bei zögernden Exanthemen etc. Sie bewirken auf der Haut eine Entzündung und in Folge derselben Exsudation einer serösen, zur Eiterung disponirenden Flüssigkeit, ohne das Gefüge der Epidermis zu verändern. Innerlich giebt man die Canthariden als Diureticum, bei paralytischen Zuständen der Blase, Zeugungstheile, des Mastdarms, gegen Hundswuth in Gaben von 0,01—0,03—0,05 (pro die 0,15) Gm. Dass die Canthariden erotische Erregungen bewirken sollen, findet sich nicht bestätigt. In starken Gaben wirken sie giftig. Im Handverkauf dürfen die Canthariden weder in Substanz noch in Form der Tinktur unvermischt abgegeben werden; der Verkauf der Cantharidenpflaster und Salben ist erlaubt.

Bei Darstellung von Präparaten aus den Canthariden verhüte man wegen der Flüchtigkeit des Cantharidins eine dem Wasserkochpunkt nahekommende Erhitzung.

Im südlichen Europa und einigen Theilen Ostindiens sammelt man auch den

Cichorienkäfer, *Mylăbris Cichorii*, in China *Mylabris rubripennis* (Chinesische Cantharide), in Nord-Amerika *Canthăris vittāta*, in Westindien *Meloë Trianthĕmum*, im südlichen Russland *Mylăbris quatuordecimpunctata*, welche Käfer sämmtlich die vesikatorischen Eigenschaften unserer Canthariden haben. Auch der sogenannte Maiwurm (*Meloë proscarabaeus*) wirkt blasenziehend.

Bestandtheile der Canthariden. Cantharidin.

Die Canthariden enthalten gelbliches dickes Fett, flüssiges Oel, einen in Weingeist nicht löslichen fettähnlichen Stoff, einen schwarzbraunen, in Weingeist unlöslichen, in Wasser löslichen Extractivstoff, einen den Geruch der Canthariden bedingenden, giftigen, das Nervensystem irritirenden Stoff, welcher Aehnlichkeit mit flüchtigem Oel hat, Cantharidin und harnsaure, ameisensaure, phosphorsaure Salze der Kalkerde und Magnesia.

Cantharidin (*Cantharidīnum*) ist eine sehr giftige, farb- und geruchlose, in rhomboidischen Tafeln krystallisirende, in einer Wärme von circa 30—40° wenig, mit den Dämpfen des kochenden Wassers aber sich leicht verflüchtigende, bei circa 210° schmelzende und in nadelförmigen Krystallen sublimirende Substanz, welche allein der Träger der blasenziehenden Wirkung der Canthariden ist. Es findet sich in den getrockneten Insekten mittlerer Grösse bis zu 0,4—0,5 Proc., in den jungen kleinen und den älteren sehr grossen Insecten in weit geringerer Menge vor und scheint seinen Sitz besonders in den Weichtheilen des Insectes zu haben. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und bildet mit den Oxyden der Schwer- und Leichtmetalle Cantharidate, von welchen die ersteren in Wasser löslich sind, aus welchen das Cantharidin durch Säuren wieder abgeschieden wird. Das Kalicantharidat erhält nach DELPECH und GUICHARD die Formel $KO, C^{10}H^{6}O^{4} + 2 HO$, und ist in 25 Th. kaltem, 12 Th. kochendem Wasser, in 3300 Th. kaltem, in 110 Th. kochendem Weingeist löslich, in Aether und Chloroform aber unlöslich. Das Cantharidin ist in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist wenig löslich, reichlich löslich in kochendem Weingeist, leichtlöslich in Aether, Chloroform, Benzin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Man stellt das Cantharidin her wie folgt. Das chloroformige Cantharidenextract wird mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dadurch vom Fett befreit, dann mit thierischer Kohle gemischt und mit erwärmtem absolutem Weingeist extrahirt, der Weingeist bei gelinder Wärme abdestillirt, der Rückstand nach dem Abwaschen mit Schwefelkohlenstoff in warmem Chloroform gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die Wirkung des Cantharidins zu den getrockneten Canthariden verhält sich wie 1 : 30. Das Cantharidin gehört zu den directen Giften (Tabula B.).

Prüfung.

Von Würmern zerstörte oder damit belebte Canthariden lassen sich leicht durch das Ansehen, besonders unter dem Vergrösserungsglase, erkennen. Mit Weingeist erschöpfte geben beim Digeriren mit Weingeist wenig Lösliches an diesen ab, auch der Geschmack des Insekts ist ohne Schärfe. Mit fetten Oelen schwer gemachte geben sanft zwischen Papier gedrückt schnell Fettflecke. Andere untergemischte, weniger scharfe Käferarten, wie *Chrysomēla fastōsa*, *Cetonĭa aurāta*, *Lytta Syriăca*, *Cerambyx moschatus* etc. lassen sich unter ganzen Canthariden durch ihre Form, Grösse und Farbe erkennen.

Carbo animalis.

Thierkohle. Fleischkohle. Carbo animălis. Carbo Carnis. *Charbon animal. Animal charcoal.*

Von dem Fette befreites und in kleine Stücke zerschnittenes Kalbfleisch mit ungefähr dem dritten Theile kleiner Knochen röste in einem passenden bedeckten Gefässe, so lange brennbare Dämpfe daraus hervortreten. Den erkalteten Rückstand verwandle in ein Pulver und bewahre ihn in einem geschlossenen gläsernen Gefässe.

Sie sei ein braunschwarzes, wenig glänzendes Pulver, kaum von einem brenzlichen Geruch, in starker Rothgluth ohue Flamme verglühend. Von Salzsäure werde sie nur zum Theil gelöst, damit eine Flüssigkeit gebend welche filtrirt auf Zusatz von Salmiakgeist phosphorsauren Kalk absondert.

Geschichtliches.

Die thierische Kohle ist schon ein sehr altes Arzneimittel. Früher glaubte man, dass die Kohle der verschiedenen Thiere oder thierischen Körper auch verschieden sei und also eine verschiedene Wirkung haben müsse. So hatte man z. B. gebrannte Schuhsohlen *(Solĕae ustae)*, gebr. Schwalben (*Hirundĭnes ustae)*, als ein sehr geschätztes Mittel gegen Epilepsie und Bräune, Maulwurfsasche (*Talpae ustae*), geschätzt gegen Gicht, Scrofeln, Hautausschläge, Seidenkohle *(Sericĕum tostum)* als Epilepsiemittel, Igelasche und Krötenasche *(Cinis Bufonum)* gegen Incontinentia urinae und Wassersucht, gebrannte Hasenleber gegen Steinbeschwerden, gebrannte Kukuke *(Cucūli usti)*, Elsterkohle *(Carbo Picae)*, Zaunkönigasche *(Regŭli usti)* ebenfalls gegen Steinbeschwerden, aber auch gegen Nierenentzündung, Epilepsie etc. Neben innerem Gebrauch wurden diese gebrannten Thiersubstanzen auch als Amulete am Halse oder der Herzgrube getragen. Nachdem von diesen Mitteln die Therapie 50 Jahre hindurch keinen Gebrauch gemacht hatte, brachte WEISE im Jahre 1829 die thierische Kohle durch seine Arbeit: „Ueber die Zurückbildung der Scirrhen und Polypen und über die Heilung der Krebsgeschwüre durch *Carbo animalis*“ wieder in Aufnahme.

Der Name *Carbo animalis* als Hauptüberschrift ist nicht gut gewählt, da man in der Technik mit thierischer Kohle seit Decennien nur die Knochenkohle (gebranntes Elfenbein) bezeichnet und Französische und Englische Aerzte unter diesem Namen auch nur Knochenkohle verstehen. Es musste zur Begegnung aller Zweifel das Kind beim rechten Namen genannt werden, und dieser Name ist heute *Carbo Carnis.*

Darstellung der Fleischkohle.

Die Operation des Verkohlens geschieht unter einem gut ziehenden Schornsteine, denn der Geruch der dabei sich freimachenden ammoniakalischen Gase und Brandöle ist unerträglich. Am bequemsten verfährt man, eine walzenförmige Kaffeetrommel oder einen eisernen Topf, der mit einer thönernen Stürze bedeckt ist, als Brenngefäss anzuwenden. Die Glühung geschieht nur bei einem mässigen Kohlenfeuer allmälig und so lange, als aus den Fugen des Gefässes, beim Topf zwischen Deckel und Topfrand, kleine Flämmchen (brennbare Gase) hervortreten. Das Fleisch bläht sich starkblasig auf, wesshalb man damit das Gefäss höchstens zu einem Drittel seines Rauminhaltes füllen darf. Sowie keine brennbaren Gase mehr auftreten, nimmt man sogleich den Topf aus dem Feuer,

denn je länger die Glühung unterhalten wird, um so ärmer an Stickstoff wird die Kohle. Je reicher diese aber an Stickstoff ist, um so besser soll ihre medicinische Wirkung sein. Das gepulverte Präparat wird in verstopften Flaschen aufbewahrt.

Das Fleisch besteht aus ungefähr 75 Proc. Feuchtigkeit und 25 Proc. festen Stoffen. Letztere bestehen aus Muskelfibrin, Kreatin, Osmazom etc. Sie sind Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs, Stickstoffs und schliessen verschiedene anorganische Stoffe, wie Schwefel, Eisen, Alkalien, Erden, verbunden mit verschiedenen Säuren, wie Phosphorsäure, Milchsäure, ein. Beim Verkohlen in geschlossenen Gefässen entweichen ammoniakalische und andere stickstoffhaltige Verbindungen, und eine stickstoffhaltige Kohle (C^6N) bleibt nebst den anorganischen Substanzen als Rückstand. Sind dem Fleische vor der Verkohlung, wie auch die Pharmakopöe vorschreibt, Knochen zugemischt, so enthält die Kohle auch noch einen entsprechenden Theil Knochenerde (Kalkphosphat und Kalkcarbonat) und je nach dem Maasse der Erhitzung geringe Mengen Cyanverbindungen.

Eigenschaften der Fleischkohle.

Die Fleischkohle ist ein braunschwarzes, wenig glänzendes (matt metallisch glänzendes), sehr wenig brenzlich riechendes, in Rothglühhitze fast ohne Flamme erglühendes Pulver. Sie unterscheidet sich von der in der chemisch-technischen Praxis häufig „thierische Kohle“ genannten Knochenkohle genügend durch ihre stark braun nuancirte Schwärze und eine bedeutend geringere Eigenschwere, chemisch durch einen fünfmal geringeren Gehalt an Knochenerde.

Anwendung der Fleischkohle.

Im Ganzen theilt die Fleischkohle die physikalischen Eigenschaften der Knochen- und Holzkohle (vergl. darüber den folgenden Artikel S. 409); ihrem Gehalt an Stickstoffverbindungen verdankt sie nur die therapeutische Anwendung. Man giebt sie zu 0,5—1,0—1,5 Gm. 2—4 mal täglich bei scirrhösen und cancrösen Leiden der Brüste, Gebärmutter, Lippen etc., bei Verhärtungen drüsiger Gebilde, bei Scrofeln etc., sogar hat man sie äusserlich in Salbenform auf cancrösen Wunden und scrofulösen Geschwülsten (natürlich nutzlos) versucht. Heute ist die Fleischkohle ein ziemlich vergessener Gegenstand, wobei eben die Verwechslung mit Knochenkohle nicht wenig beigetragen haben mag. Giebt es doch mehrere (nicht etwa einige) Arzneimittellehren, welche die der Fleischkohle ursprünglich beigelegten Wirkungen der Knochenkohle, welche sie *Carbo animalis* nennen, anhängen. Ein solcher Irrthum von Sachverständigen ist allerdings ein sehr grober und ganz geeignet, ein vielleicht sehr wirksames Medicament in Misscredit zu bringen.

Carbo pulveratus.

Holzkohle. Kohlenpulver. Carbo praeparātus. Carbo purus. Carbo vegetabĭlis. Carbo ligni pulverātus. *Charbon végétal. Charcoal.*

Kohlen aus leichtem Holze werden nochmals so lange durchglüht, als sie Flammen und Rauch ausstossen, alsdann in einem verschlossenen Gefässe zum Erlöschen gebracht. Von der Asche befreit werden sie noch

warm in ein sehr feines Pulver verwandelt, welches sogleich in einem gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren ist.

Die Holzkohle soll ein schwarzes, trocknes, geschmackloses Pulver sein, welches erhitzt ohne Flamme verglüht.

Die Holzkohle ist nicht nur Medicament, sondern auch wie bekannt ein nothwendiges Brennmaterial in unseren Laboratorien, weil sie verbrennend eine starke Hitze ausgiebt und ohne Rauch verglüht. Sie wird aus dem Holze von Eichen, Buchen, Fichten etc. bereitet. Die meiste Kohle, wie sie auf den Markt kommt, ist Fichtenholzkohle, weil sie besser brennt und eine stärkere Hitze giebt als die Kohle harter Holzarten.

Gewinnung der Holzkohle im Grossen.

Die Verwandlung des Holzes in Kohle geschieht durch Erhitzen und Glühen desselben unter Abschluss der atmosphärischen Luft. Dabei werden Holzessig, Theer und andere brenzliche Produkte (vergleiche *Acetum pyro-lignosum* S. 15 u. 16) als Dämpfe ausgetrieben, und der grösste Theil des Kohlenstoffs bleibt mit etwas Wasserstoff, Sauerstoff und den Aschenbestandtheilen des Holzes als Kohle zurück.

Die älteste Methode des Kohlenbrennens oder Kohlenschwelens ist die Meilerverkohlung, nach welcher man um einen Pfahl, Quandelpfahl, 10, 20 und mehr Klaftern Holz in Scheiten zu einem Haufen von stumpfer Kegelform schichtet und den Haufen mit einer Rasen- oder Erdschicht bedeckt. Durch eine Oeffnung letzterer wird der Haufen angezündet. Damit das Feuer brennen und sich allmälig und gleichmässig in dem Haufen verbreiten kann, wird die Rasendecke bald hier bald dort geöffnet und wieder verstopft. Sobald das Rauchen des Meilers, das Schwitzen, aufhört, befindet sich das Holz in Glühhitze. Man bedeckt nun den ganzen Meiler mit frischer feuchter Erde, um die Luft möglichst abzuschliessen und um abzukühlen. Diese Operation der Holzverkohlung dauert mehrere Tage. An einigen Orten wird die Verkohlung in grossen eisernen oder gemauerten Behältern vorgenommen, wobei als Nebenprodukte Holzessig und Theer gewonnen werden. Vergl. auch *Acetum pyrolignosum.*

Verschiedene Arten Holzkohle.

Gute Holzkohlen bilden grössere, leicht zerbrechliche, feste, leichte, klingende Stücke, welche sowohl Gestalt als auch die Textur des Holzes zeigen, wenig abschwärzen und angezündet weder einen stinkenden Geruch verbreiten, noch mit einer russenden Flamme brennen.

Eine leichte und zarte Kohle ist die Lindenholzkohle, *Carbo Tiliae*; ebenso die Pappelholzkohle, *Carbo Populi*, die von dem Franzosen BELLOC als Specialität marktschreierisch empfohlen wurde und auch den Namen *Carbo Bellŏci* erhalten hat.

Darstellung der officinellen Holzkohle.

In den pharmaceutischen Officinen hält man die Holzkohle als mittelfeines Pulver für den Handverkauf und zu Zahnpulvern, und in Form eines höchstfeinen Pulvers für den innerlichen Gebrauch oder zu Salbenmischungen vorräthig. Da eine jede gute Holzkohle, wie sie im Laboratorium zur Heizung verwendet wird, Feuchtigkeit, Ammon, Kohlensäure in ihren Poren condensirt und auch mit Kohlenoxydgas in Folge der Verdichtung des atmosphärischen Sauerstoffgases geschwängert ist, sie auch nicht immer durch die ganze Masse ihrer Stücke gehörig durchbrannt und stellenweise die Verkohlung eine unvollständige gewesen ist, so hat die Pharmakopöe eine nochmalige Durchglühung vorgeschrieben.

Das officinelle Kohlenpulver wird dadurch hergestellt, dass man den Windofen mit faustgrossen Kohlen füllt und diese anzündet. Wenn weder Dampf noch Rauch aus den glühenden Kohlen aufsteigen, werden sie herausgenommen und auf kalten metallenen Platten oder kalten Steinen auseinanderge-

legt oder nach Vorschrift unserer Pharmakopöe in irdene Töpfe, welche dicht verschlossen werden, geschichtet, damit sie verlöschen. Hierauf bläst man mittelst eines Blasebalges die Asche von ihrer Oberfläche weg und zerstösst sie noch warm im Mörser zu einem mittelfeinen Pulver, welches ohne Verzug in gut zu verschliessenden Glasgefässen aufbewahrt wird. Durch Beuteln erhält man aus diesem mittelfeinen Kohlenpulver das höchstfeine Pulver. Zu Zahnpulvermischungen verwendet man, wie schon bemerkt ist, nur das mittelfeine Pulver.

Das Erkaltenlassen der glühenden Kohlen, das Pulvern und Beuteln derselben und das Unterbringen des Pulvers in Glasflaschen muss rasch hintereinander geschehen, weil die Kohle Feuchtigkeit, Kohlensäure, Ammon und andere Gase allmälig aus der Luft aufnimmt und in ihren Poren verdichtet.

Die Bereitung der zuweilen geforderten Kohle aus Brot (*Carbo Panis*) geschieht in der Art, dass man Brot in Scheiben schneidet, scharf trocknet oder röstet, zu einem mittelfeinen Pulver macht und dieses in Kaffeetrommeln oder zugedeckten eisernen Töpfen brennt, bis keine brennbaren Gase mehr hervortreten.

Bestandtheile der Holzkohle.

Die Holzkohle ist nicht als reiner Kohlenstoff zu betrachten, denn sie enthält noch die Aschenbestandtheile des Holzes, wie Kali, Kalkerde, Kieselsäure, Phosphate etc. (siehe unter Pottasche). Ausser diesen Bestandtheilen finden sich in ihr immer noch kleine Mengen Verbindungen des Kohlenstoffs mit geringen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, und endlich die absorbirten Gase aus der atmosphärischen Luft, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammon.

Ueber Kohle im Allgemeinen.

Man unterscheidet mineralische oder organische Kohle, je nachdem sie anderen Mineralien gleich gefunden wird oder aus organischen Körpern erzeugt ist. Die organische Kohle ist nun entweder thierischen oder pflanzlichen Ursprunges und heisst diesem Herkommen entsprechend animalische oder vegetabilische Kohle.

Von der Kohle mineralischen Ursprunges finden der Diamant und der Graphit, als die wichtigsten Repräsentanten dieser Klasse, in der chemischen und pharmaceutischen Praxis verschiedentliche Anwendung. Der Diamant ist krystallisirter Kohlenstoff. Er wird in Metall der Art gefasst, dass sein äusserstes Ende in eine Krystallecke ausläuft, zum Schreiben auf Glas gebraucht (Schreibdiamant). Läuft er in eine (krumme) Krystallkante aus, so dient er zum Schneiden der Glastafeln (Glaserdiamant). Mit den Schreibdiamanten lässt sich Glas nicht oder nur schwierig schneiden. Das spec. Gew. des Diamants ist 3,5—3,6.

Der Graphit *(Graphītes)*, auch Reissblei *(Plumbāgo)* genannt, kommt in tafelartigen monoklinoëdrischen Krystallen oder derben schuppigen oder erdigen Massen vor. Er ist undurchsichtig, eisenschwarz oder bleigrau, metallisch glänzend, abfärbend, fettig anzufühlen und ein guter Electricitätsleiter. Sein spec. Gewicht ist durchschnittlich 2,0. Zuweilen enthält er nur kleine Spuren fremdartiger Stoffe, wie Eisen, Thonerde, Kalkerde, Kieselsäure, oft auch wieder sehr reichliche Mengen. Der künstliche Graphit verdankt seinen Ursprung dem Erstarren des mit Kohlenstoff übersättigten Roheisens in den Hochöfen. Bekanntlich ist Graphit ein Hauptmaterial für die Bleistiftfabrication. Da er erst in sehr hohen Hitzegraden verbrennt, so verfertigt man daraus feuerfeste Tiegel, die sogenannten Graphittiegel, Passauer oder Ipsertiegel, welche Chemiker und Metallarbeiter viel gebrauchen, in dem pharmaceutischem Laboratorium aber kaum noch vorkommen. Dagegen ist der gereinigte, d. h. der höchstfein gepulverte, zuerst mit Mineralsäuren und dann mit Aetznatronlauge digerirte und mit Wasser ausgewaschene Graphit *(Graphites depuratus s. purus)* als Medicament gegen Hautkrankheiten gebraucht worden. Da er der Einwirkung der Säuren und Alkalien widersteht, so dürfte er schwerlich eine therapeutische Wirkung hervorbringen. In pharmaceutischen Laboratorien ist er, auch in nicht gereinigter Form, ein ganz vortreffliches Mittel, eiserne Utensilien mit Eisenglanz zu versehen und vor Rost zu schützen. Zu diesem Zweck wird die Eisenfläche einfach mittelst einer Bürste mit dem mit Wasser angerührten Graphitpulver abgerieben.

Den gereinigten Graphit zu therapeutischen Zwecken erkennt man daran, dass er mit reiner Salzsäure aufgekocht ein farbloses Filtrat giebt, welches auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, Aetzammon und Ammoncarbonatlösung in keiner Weise verändert wird.

Die thierische Kohle oder Thierkohle *(Carbo animalis)* dargestellt durch Verkohlen und Glühen von Fleisch, Blut, Knochen. Sie unterscheidet sich von den anderen Kohlenarten durch einen Stickstoffgehalt. Die im Handel vorkommende thierische Kohle ist die Knochenkohle, sogenanntes gebranntes Elfenbein *(Carbo ossium; Spodium)*. Eine gute Knochenkohle des Handels bildet unregelmässige, erbsen- bis bohnengrosse, eckige und scharfrandige, matte, zum Theil sichtbar poröse, schwarze Stücke (gekörnte Kohle). Die beste Sorte enthält in 100 Theilen durchschnittlich 10 Kohlenstoff, 78 Kalkphosphat, 8 Kalkcarbonat, 0,25 Kalksulfat, 1,25 Magnesiaphosphat, 0,5 Chlornatrium, 0,2 Eisenoxyduloxyd, 0,2 Schwefel (als Schwefelcalcium), 1,0 Sand, Silicate, organische unverkohlte Reste. Eine Knochenkohle, welche an den Rändern und Ecken ihrer Kanten abgeschliffen und abgerundet ist, ist eine bereits in der Technik gebraucht gewesene und der Eigenschaften, um derentwillen sie geschätzt wird, theilweise oder ganz verlustig. Für chemische und pharmaceutisch-chemische Zwecke reinigt man die Knochenkohle in der Weise, dass man sie in Salzsäure digerirt, so lange diese etwas daraus auflöst, dann mit destillirtem Wasser auswäscht und zur Aufbewahrung für den Gebrauch trocknet. Für den sofortigen Gebrauch ist ein Trocknen gewöhnlich nicht erforderlich. Die getrocknete Kohle ist aber in dicht verschlossenen Flaschen aufzubewahren. Eine besonders für chemische Zwecke verwendbare thierische Kohle (Blutkohle, Blutlaugenkohle) bereitet man aus einem in der Wärme eingetrockneten Gemische von 10 Th. Blut mit 2 Th. gereinigter Pottasche und durch sorgfältiges Auswaschen der Kohle mit destillirtem Wasser. Die Verkohlung geschieht in ähnlicher Weise, wie die Pharmakopöe für die Darstellung der Fleischkohle vorschreibt, nur pflegt man als Glühgefäss einen unglasurten thönernen Topf mit gut passendem Deckel (also keinen eisernen Topf) zu verwenden.

Die vegetabilische Kohle wird durch Verkohlung dikotyledonischer Gewächse, bei uns meist aus dem Holze der Coniferen und auch der Buchen dargestellt. Sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Electricität.

Chemische und physikalische Eigenschaften der animalischen und vegetabilischen Kohle.

Die Kohle, sowohl die animalische wie die vegetabilische, hat viele chemische und physikalische Eigenschaften, welchen sie es verdankt, dass sie in der chemischen Technik und in der Pharmacie zu einem vielgebrauchten und unentbehrlichen Gegenstande geworden ist. Das Wirkungsmaass dieser Eigenschaften ist jedoch nicht von gleicher Grösse und für jede Art der Kohle ein oft sehr verschiedenes. Im Allgemeinen verhält sich das Wirkungsmaass der Holzkohle, der gereinigten Knochenkohle und der Blutlaugenkohle ungefähr wie 1 : 10 : 40, d. h. von der Holzkohle sind ca 40 Th., von der gereinigten Knochenkohle 4 Th., von der Blutlaugenkohle 1 Th. zu verwenden, um ein annähernd gleiches Wirkungsmaass zu erzielen. Die physikalischen Eigenschaften der Kohle finden ihre Erklärung in der Flächenanziehung. Die Porosität der Kohle ist eine so grosse, dass ein Stück Knochenkohle von der Grösse eines Cubikcentimeters in seinen Poren eine Fläche von 50 Quadratcentim. darbietet. In manchen Fällen paart sich wahrscheinlich die Flächenanziehung mit einer chemischen Anziehung; wenigstens ist dies anzunehmen, wenn man sich in einigen Fällen die Wirkung der Kohle ausreichend erklären will. Die wichtigsten Eigenschaften der Kohle bestätigen sich als:

1) Absorbirende Kraft für Gasarten. Wie andere poröse Körper hat die Kohle in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren. Vermöge der Flächenanziehung, welche auch Flüssigkeiten in feinen Röhren steigen macht, werden ähnlich Gase von der Kohle aufgesogen. Ein Volum frisch ausgeglühter Buchsbaumkohle vermag z. B. 90 Vol. Ammongas, 55 Vol. Schwefelwasserstoffgas, 35 Vol. Kohlensäure, 10 Vol. Sauerstoff zu absorbiren. Ist die Kohle mit einem Gase gesättigt, so nimmt sie kaum noch etwas von einem anderen Gase auf. Eine mit Luft gesättigte Kohle muss daher, um sie zur Absorption anderer Gase, Miasmen, übler Gerüche etc. fähig zu machen,

frisch geglüht werden. Durch Absorption von Wasserdampf vermag sie ihr Gewicht um 12 bis 20 Proc. zu vermehren. Die Absorption des Wasserdampfes geschieht unter Wärmeentwicklung. Bei der Verdichtung der Gase durch Kohle findet oft eine solche Wärmeentwickelung statt, dass die Kohlen sich entzünden. Es sind schon häufig Brände durch freiwillige Entzündung in Haufen aufgeschütteter Holzkohlen beobachtet.

2) Absorbirende Kraft für Riechstoffe. Diese Kraft ist der vorerwähnten nahestehend und zugleich die Ursache, fäulnisswidrig und desinficirend zu wirken. Organische Stoffe, welche zur Fäulniss neigen, halten sich in Kohlenpulver gehüllt lange Zeit unverändert. Uebelriechendes oder fauliges Wasser durch Kohlen filtrirt wird wieder trinkbar. Ueberhaupt findet die Kohle häufige Anwendung, Flüssigkeiten von riechenden Stoffen zu befreien, z. B. den Weingeist vom Fuselöle. Dieses Geruchlosmachen geschieht durch Maceration und Digestion der Kohle mit der Flüssigkeit. Dieselbe Eigenschaft macht die Kohle auch zu einem nützlichen Material, damit übelriechende Gefässe, Geräthschaften, wie Mörser, Flaschen, Pillenmaschinen etc. abzuscheuern und zu reinigen. Es ist ganz unnütz, Zahnpulver, welche Kohlenpulver enthalten, mit flüchtigen Oelen zu parfümiren, denn ist das Kohlenpulver von guter Beschaffenheit, so verschwindet die übliche geringe Menge flüchtigen Oels im Geruch und Geschmack vollständig.

3) Absorbirende Kraft für Farbstoffe. Die Kohle hat ferner die Eigenschaft, Farbstoffe auf sich niederzuschlagen oder mit anderen Worten zu entfärben. Diese Eigenschaft gehört vorzugsweise der sogenannten Blutlaugenkohle oder animalischen*) Kohle an. Gefärbte Salzlösungen werden entweder durch Digestion oder durch Kochen mit Kohle entfärbt. Selbst Mutterlaugen, welche unansehnliche Krystalle liefern, geben nach der Digestion mit Kohle schöne und farblose Krystalle aus. Viele der von der Kohle aufgenommenen Farbstoffe können wieder durch chemische Agentien davon getrennt werden. Eine Kohle, welche Ammongas condensirt hat, hat erfahrungsgemäss eine um so geringere Entfärbungskraft. Es ist dies ein Beweis für eine sorgsame Aufbewahrung der Kohle. Setzt man die Entfärbungskraft der gewöhnlichen Knochenkohle gleich 1, so ist dieselbe Kraft der Blutlaugenkohle gleich 40—50.

4) Absorbirende Kraft für chemisch indifferente Stoffe, Bitterstoffe, Glykoside, Kohlehydrate etc. Die Kohle, welche sich mit Wasser gesättigt hat und dann mit Lösungen der vorerwähnten Körper digerirt wird, lässt einen Theil des absorbirenden Wassers fahren und nimmt dafür entsprechende Mengen der erwähnten Substanzen auf. Mehrere dieser Stoffe lassen sich, wenn sie leicht in Weingeist löslich sind, durch Digestion oder Kochung mit Weingeist der Kohle entziehen, es tritt in ihre Stelle aber wiederum eine gewisse Menge Weingeist, welchen die Kohle absorbirt und der von Wasser erst in der Kochhitze deplacirt wird.

5) Absorbirende Kraft für neutrale, aber schwerlösliche Salze der Erden, sowie für in Lösung befindliche Oxyde der Schwermetalle und Schwermetallsalze. Die Abscheidung und Entfernung aller dieser Substanzen aus Flüssigkeiten, welche oft nur durch lästige chemische Operationen zu erreichen ist, wird durch Blutlaugenkohle und Digestion oder Kochung im vollendeten Maasse erreicht. Z. B. bei Darstellung von Bittersalz enthält die

---

*) Nicht zu verwechseln mit „animalisirter Kohle“. Diese ist ein Düngematerial und wird durch Verkohlung von Erdmischungen, welche thierische Excremente und Abfälle enthalten, dargestellt. Unter animalischer Kohle versteht man gemeinhin Knochenkohle, der Chemiker die gereinigte Knochenkohle.

Krystallisationslauge gewöhnlich Kalksulfat. Durch Digestion mit gereinigter Knochenkohle lässt sich dieses schwerlösliche Salz vollkommen auf die Kohle niederschlagen. Enthält die Pottasche Oxyde des Eisens und Mangans, so genügt eine Digestion mit gereinigter Knochenkohle, beide Oxyde vollständig zu entfernen. Bleisalze, Kupfersalze, auch Zinksalze und Antimonsalze als Verunreinigungen von Säuren und Salzen lassen sich in gleicher Weise beseitigen und stets verhältnissmässig um so leichter, wenn die Salze in Wasser mehr oder weniger schwer löslich sind. Das Metallsalz wird entweder unverändert von der Kohle aufgenommen, oder es wird zersetzt und das Metalloxyd resorbirt oder selbst reducirt. Metallsäuren, welche schwerlöslich sind oder in einen schwerlöslichen Zustand übergehen können, wie Wolframsäure, Antimonsäure, Molybdänsäure, vermag die Kohle selbst aus ihren Salzverbindungen abzuscheiden und auf sich niederzuschlagen.

6) Absorbirende Kraft für alle Alkalien und alkalischen Erden, Carbonate derselben und für Alkaloïde. Diese Kraft ist eine bedeutende. Es findet daher stets ein Verlust statt, wenn man Alkaloïdlösungen mit Kohle zu entfärben sucht. Eine Entfärbung derselben sollte immer nur mit einer sauren Lösung vorgenommen werden. Brunnenwasser, welches von Chloriden ziemlich frei ist, kann durch Schütteln und Digestion mit animalischer Kohle in ein eben so reines oder noch reineres Wasser verwandelt werden, als durch Destillation. Kalkcarbonat, Ammoncarbonat, Kalksulfat, Kohlensäure und organische Stoffe, welche in dem Brunnenwasser vorhanden sind, werden durch Digestion mit gereinigter Thierkohle von dieser vollständig absorbirt. Ist der Gehalt an Chornatrium nur ein geringer, so wird auch dieser absorbirt und das Filtrat durch reines Fliesspapier erweist sich gegen Barytnitrat, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleisubacetat, Kalihypermanganat indifferent. Die Carbonate der alkalischen Erden und der Alkalien werden im Ganzen von der Kohle energischer absorbirt als die ätzenden Hydrate dieser Basen. Die durch die Kohle resorbirten alkalischen Stoffe können durch Säuren, wie Schwefelsäure und besser Salzsäure, entzogen werden.

Kohle, welche zur Entfärbung, Entfuselung, Fällung chemischer Stoffe gebraucht wurde, ist für den ferneren Gebrauch untauglich. Sie erlangt jedoch ihre früheren Eigenschaften mehr oder weniger wieder, wenn die von ihr aufgenommenen Stoffe je nach der Natur derselben durch Glühen, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien, durch Gährung etc. zerstört oder entfernt werden. Diese Operationen nennt man das Wiederbeleben der Kohle.

Carboneum sulfuratum.

Schwefelkohlenstoff. Carboněum sulfurātum. Alcŏhol. Sulfŭris. Sulfidum Carbonei. *Sulfure de carbone. Alcohol de soufre. Carbure de soufre. Sulphuret of carbon. Carburet of sulphur.*

Eine farblose, das Licht sehr stark brechende Flüssigkeit von starkem eigenthümlichem Geruch, kaum in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich, von 1,272 specifischem Gewicht, bei einer Wärme von 46° siedend, völlig flüchtig und angezündet mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure verbrennend.

Er darf das mit Wasser befeuchtete Reagenspapier nicht verändern, das mit dem Schwefelkohlenstoff durchschüttelte gelöste essigsaure Blei nicht färben.

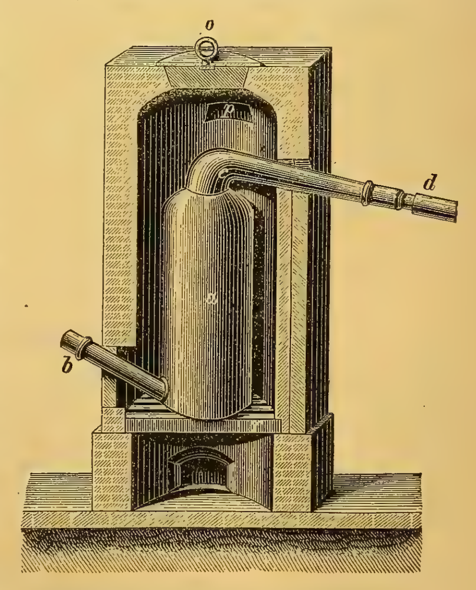
Man bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen an einem kalten Orte auf.

Geschichtliches.

LAMPADIUS, Prof. der Chemie zu Freiberg in Sachsen, entdeckte den Schwefelkohlenstoff im Jahre 1796. Die Bestandtheile dieser Verbindung wurden von CLEMENT und DESORMES, zwei französischen Chemikern, nachgewiesen, die quantitative Bestimmung der Bestandtheile geschah jedoch erst im Jahre 1812 durch THENARD und VAUQUELIN. Der Schwefelkohlenstoff war bis zur Mitte dieses Jahrhunderts eine interessante chemische Verbindung und eine selten benutzte Rarität in chemischen und pharmaceutischen Laboratorien, denn er wurde nur im Kleinen dargestellt und sein Einkaufspreis war ein hoher. Dieser letztere Umstand war die Ursache, warum er vom Chemiker selten, in der chemischen Technik, trotz des Bekanntseins seiner Eigenschaften, gar nicht zur Verwendung kam. Der Franzose DEISS und der Engländer FISHER stellten in den vierziger Jahren den Schwefelkohlenstoff in grösserer Menge, daher billiger, her und erlangten auf diese Weise das Verdienst, die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Industrie veranlasst zu haben. Nachdem der Droguist KAHLERT in Braunschweig eine Schwefelkohlenstofffabrik angelegt hatte, sind in Deutschland mehrere Fabriken errichtet, so dass heute 1 Ctr. Schwefelkohlenstoff für 10—11 Thaler geliefert wird.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

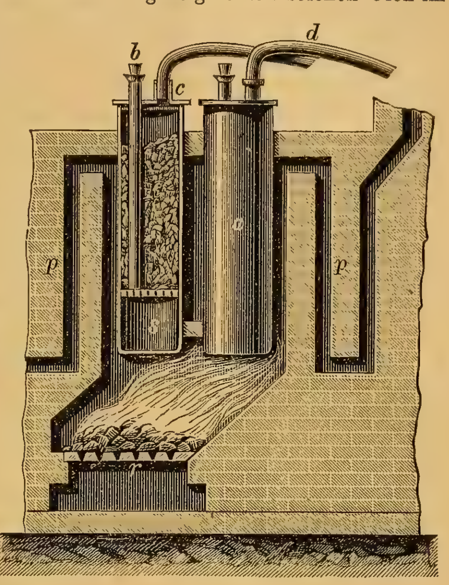
Die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs ist eine sehr einfache und besteht darin, Schwefeldampf durch glühende Kohlen zu leiten, das Produkt unter Wasser zu verdichten und dann durch Rectification zu reinigen. Die früheren einfachen Schroetter'schen Apparate waren aus feuerfestem Thon, später aus Gusseisen gefertigt. Einem flaschenähnlichen, 25 Centim. weiten und 50—60 Centim. hohen Gefäss *a*, welches am Boden mit einem Rohr *b* versehen ist, ist ein guss- oder schmiedeeiserner Helm oder Dampfrohr *c* eingekittet und dieses durch ein eisernes Rohr *d* verlängert, welches entweder nach Art der Liebig'schen Kühler abgekühlt wird oder in einen passenden Kühlcylinder mündet. Das Ausflussende des Kühlrohres mündet in eine kalte Wasserschicht in dem Recipienten. Das Gefäss *a* steht auf dem Roste *r* eines Ofens, welcher oben mit einer verschliessbaren Oeffnung *o* zum Eintragen von Brennmaterial und seitlich bei *p* mit einem Abzugsrohr für die Feuergase versehen ist. Das Gefäss *a* wird mit ca. 3 Cubikcentim. grossen Kohlenstücken beschickt und ganz gefüllt und unter allmälig verstärkter Feuerung glühend gemacht. Dann trägt man in das Rohr *b* unter abwechselndem Oeffnen und Schliessen Schwefel in Stücken ein. Der Schwefel schmilzt, fliesst in die glühenden Koh-



Schrötter'scher Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

len ab und bildet mit dem Kohlenstoff derselben Schwefelkohlenstoff, welcher wegen seiner grossen Flüchtigkeit als Dampf in Helm und Kühlrohr tritt, hier verdichtet wird und sich am Grunde des Wassers im Recipienten ansammelt. Die Quantität des Schwefels, welche eingetragen wird, beträgt das 4fache von dem Gewicht der in dem Gefäss *a* befindlichen Kohle.

Dieser Apparat hat verschiedene Verbesserungen erfahren. Deiss stellt in einem Ofen vier eiserne oder thönerne Cylinder oder Retorten auf, um den Fabrikationsbetrieb continuirlich zu machen. Die vorstehende Abbildung zeigt einen solchen Ofen im Höhendurchschnitt. Jeder Cylinder hat in seinem unteren Drittel einen siebartig durchlöcherten Boden, welcher als Scheidewand des darüber befindlichen Kohlenraumes *(k)* und des darunter befindlichen Schwefelraumes *(s)* dient. Der Schwefel wird in das thönerne Rohr *b* eingetragen. Derselbe fliesst schmelzend in den Schwefelraum, wird hier in Dampf verwandelt und tritt als solcher in die glühenden Kohlen. Der hierbei erzeugte Schwefelkohlenstoffdampf tritt durch das Abzugsrohr in einen ersten und zweiten und dritten Condensator. An letzterem ist für die unverdichteten Gase ein Rohr zum freien Austritt in die Luft vorhanden. Die Condensatoren sind Wassergefässe, den Gasometern der Leuchtgasfabriken einigermaassen ähnlich construirt, was eben angeht, weil Schwefelkohlenstoff schwerer als Wasser ist, er sich in Wasser nicht löst und daher seine Absperrung von der atmosphärischen Luft durch Wasser geschehen kann. Der gesammelte rohe Schwefelkohlenstoff hält nicht nur mehrere (5 — 12) Proc. Schwefel gelöst, er enthält auch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und einige andere flüchtige Schwefelverbindungen, die noch nicht näher studirt sind. Behufs der Reinigung wird er über Chlorkalklösung, Aetzlauge oder Bleisalzlösung unter Erwärmung durch Wasserdampf rectificirt. Da die Schwefelkohlenstoffdämpfe schwer condensirbar sind, so ist eine Verbindung des Destillirapparats mit mehreren Condensatoren und eine gute Abkühlung der Dämpfe erforderlich.



Deiss'scher Apparat zur continuirlichen Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

Der Process der Bildung des Schwefelkohlenstoffs (CS^2 oder CS_2) ist einfach. Schwefel und Kohlenstoff verbinden sich in der Glühhitze direct. Ein parelleler Vorgang ist die Verbrennung des Kohlenstoffs im Sauerstoffgase zu Kohlensäure (CO^2 oder CO_2). Die Rectification über Chlorkalk geschieht zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs, denn

Schwefelwasserstoff		Chlor		Chlorwasserstoffsäure		Schwefel
HS	und	Cl	geben	HCl	und	S

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \text{geben} \quad 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Cl\Big) \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Die Rectification über Aetzalkali bezweckt eine Bindung des gelösten Schwefels, über Bleizuckerlösung eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und Bindung des Schwefels.

Für Zwecke der chemischen Analyse ist immer noch eine Reinigung dieses rectificirten Schwefelkohlenstoffs erforderlich. Man schüttelt und macerirt ihn einige Tage mit dem 20. Theile seines Gewichts Messingfeilspänen, dann mit einer sehr kleinen Menge gepulvertem gebranntem Kalk, decanthirt und rectificirt ihn.

Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, dünne, bewegliche, höchst flüchtige, leicht entzündliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Die gewöhnliche Handelswaare hat einen eigenthümlichen, etwas unangenehmen, völlig reiner Schwefelkohlenstoff einen gerade nicht unangenehmen aromatischen Geruch. Der Geschmack ist scharf und aromatisch. Das spec. Gew. ist bei 15° C. 1,268—1,270, bei 10° C. 1,278—1,279. Er verdunstet ausserordentlich schnell an der Luft, siedet bei 45 bis 48° C. und erstarrt bei mehr als — 90°. Beim Verdampfen erzeugt er grosse Kälte und zwar verdichtet er bei Verdampfung im feuchten Luftzuge an seiner Oberfläche die Feuchtigkeit der Luft als Schnee. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt angezündet mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemischt explodirt angezündet mit grosser Gewalt. Unter Einwirkung der Luft und des Lichtes verändert sich der Schwefelkohlenstoff unter Abscheidung eines Kohlenstoffsesquisulfids. In Wasser ist er beinahe unlöslich, theilt demselben aber seinen Geruch und Geschmack mit. Mit wasserfreiem Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen, auch ist er ein ganz vorzügliches Auflösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, von welchen Stoffen er mehr, als sein Gewicht beträgt, aufzulösen vermag. Er löst auch die Haloidverbindungen (Chloride, Bromide, Jodide) von Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen, Antimon, dann ferner Guttapercha, Kautschuk, Paraffin, Wachs, viele Harze und Balsame. In wasserhaltigem Weingeist ist er wenig löslich und er entzieht demselben damit geschüttelt die darin gelösten Substanzen, wenn diese in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Die Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff wirkt kräftig desoxydirend, die Jodlösung aber oxydirend.

Schwefelkohlenstoff ist eine Sulfosäure, welche mit basischen Schwefelmetallen (Metallsulfiden) Salzverbindungen (Sulfocarbonate) darstellt.

Schwefelkohlenstoff		Kaliumsulfid		Kuliumsulfocarbonat
CS^2	und	KS	geben	KS, CS^2
CS_2	und	K_2S	geben	$\left.\begin{matrix}CS''\\K_2\end{matrix}\right\}S_2$

Auch durch Einwirkung der Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden wird er allmälig zersetzt. Es entstehen Sulfide, welche mit dem übrigen Schwefelkohlenstoff Sulfocarbonate bilden, und ein kohlensaures Salz.

Kalihydrat		Schwefelkohlenstoff		kohlensaures Kali		schwefelkohlensaures Kali		Wasser
3 (KO, HO)	u.	$3\ CS^2$	geben	KO, CO^2	u.	$2\,(KS, CS^2)$	u.	3 HO
Kaliumhydrat		Kohlensulfid		Kaliumcarbonat		Kaliumsulfocarbonat		Wasser
$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	u.	$3\ CS_2$	geben	$\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O^2$	u.	$2\left(\left.\begin{matrix}CS''\\K_2\end{matrix}\right\}S_2\right)$	u.	$3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$

Wird eine Lösung der Kaliumsulfocarbonate mit einer Säure gemischt, so entsteht unter Wasserzersetzung eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff - Schwefelkohlensäure (HS, CS^2) oder Sulfocarbonsäure $\left(\left.\begin{matrix}CS''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2\right)$, eine braune übelriechende Flüssigkeit, welche mit basischen Oxydhydraten wiederum schwefelkohlensaure Salze liefert.

Aufbewahrung und Transport des Schwefelkohlenstoffs.

Ueber die Aufbewahrung des Schwefelkohlenstoffs sagt die Pharmakopöe zu wenig, denn trotz guter Aufbewahrung in gut verstopftem Glase und am kühlen Orte hätte auch die Abhaltung des Lichtes vorgeschrieben werden müssen. Der farblose und nicht unangenehm riechende, reine Schwefelkohlenstoff wird unter

Einfluss des Tageslichtes nach mehreren Wochen gelblich und übelriechend, besonders wenn auf seiner Oberfläche (wie gewöhnlich) einige Tropfen Wasser schwimmen. Von einer Verbesserung dieses Schwefelkohlenstoffs durch Rectification über etwas Aetzkalkpulver im pharmaceutischen Laboratorium ist wegen der leichten Entzündlichkeit dieser Flüssigkeit abzurathen. Wenn die Rectification des Aethers schon grosse Vorsicht beansprucht, so ist im vorliegenden Falle eine Verdoppelung dieser Vorsicht nöthig. Der Schwefelkohlenstoff muss in starken, dicht mit Kork verschlossenen, nicht zu grossen Flaschen vor Einwirkung des Tageslichtes wohl geschützt im Kellerraum aufbewahrt werden. Das oft noch übliche Aufgiessen einer Wasserschicht auf den Schwefelkohlenstoff, um dessen Verdunstung zu verhindern, ist verwerflich, weil ein solcher Schwefelkohlenstoff eher zur Veränderung disponirt, und man ihn zu Zwecken verwendet, wobei anhängendes Wasser sehr hinderlich ist. Die Pharmakopöe erwähnt diese Wasserschicht nicht. Wird das Vorrathsgefäss aus dem kühleren Raume in einen wärmeren gebracht, so ist der Kork der Flasche locker aufzusetzen und zwar aus denselben Gründen, welche über diesen Punkt vom Aether angegeben sind. Diese Vorsicht ist sogar hier noch mehr gefordert, weil die Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs durch Wärme noch einmal so gross ist als die des Aethers, abgesehen von der weit stärkeren Spannung des Schwefelkohlenstoffdampfes bei gleicher Temperatur.

Ein Abwägen, ein Umgiessen aus einem Gefäss in das andere, überhaupt ein Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff selbst in geringer Menge darf nur da geschehen, wo weder Flammen brennen noch Feuerungen in Thätigkeit sind. Selbst das Glimmfeuer einer Cigarre kann für den Arbeiter verhängnissvoll werden. Entgeht der Arbeiter ferner im Falle der Entzündung des Schwefelkohlenstoffs der Verbrennung, so kann er dennoch seine Gesundheit ernstlich schädigen, denn wenn Schwefelkohlenstoff verbrennt, erzeugt sich neben Kohlensäure auch Schwefligsäuredampf. Genug, die gefahrbringenden Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs sind mit dreimal grösserer Sorgfalt im Auge zu halten als die des Aethers. Die Schädlichkeit der eingeathmeten Schwefelkohlenstoffdämpfe werde ich bei Besprechung der Anwendung erwähnen.

Der Transport und Versand des Schwefelkohlenstoffs geschieht, wenn es sich um Mengen von 2—10 Kilog. handelt, am sichersten in Gefässen von Eisenblech, Weissblech oder Zink, jedoch nicht in total gefülltem Gefäss, und möglichst in kalter Jahreszeit. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Schwefelkohlenstoff bei einigen Graden mehr Wärme, als die Temperatur während des Transportes beträgt, eingefüllt wird. Anders verhält sich der Versand in warmer Jahreszeit, wo z. B. ein Schwefelkohlenstoff in einem Keller von 12° Temperatur zur Füllung und Verpackung gelangt und während des Transportes einer Temperatur von circa 20° ausgesetzt ist. In diesem Falle muss das gefüllte und nur locker verstopfte Gefäss einen halben Tag der herrschenden Luftwärme ausgesetzt werden, ehe es für den Transport dicht und fest verschlossen wird.

Die Schädigungen an Waarenladungen durch Zerspringen von Gefässen, welche gewöhnlich dem Spediteur zur Last gelegt und von diesem auch übernommen und vergütet werden, sind fast immer Folge der totalen Füllung der Gefässe und Nichtberücksichtigung der Temperatur des Raumes, wo die Füllung geschieht, und der Temperatur während des Transportes.

Prüfung des Schwefelkohlenstoffs.

Die Pharmakopöe nimmt nur auf drei Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs, auf Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff und freien Schwefel Bedacht. Schwefel bleibt als Rückstand, wenn man den Schwefelkohlenstoff freiwillig in einem Glasschälchen abdunsten lässt (Spuren Schwefel verdunsten mit dem

Schwefelkohlenstoff). Schwefligsäure würde das vorher mit Wasser genetzte Lackmuspapier röthen, Schwefelwasserstoff die mit dem Schwefelkohlenstoff geschüttelte Bleiacetatlösung schwärzen oder bräunen. Eine Verunreinigung mit Selenwasserstoff macht ihn besonders übelriechend.

Anwendung des Schwefelkohlenstoffs.

Der Schwefelkohlenstoff vereinigt in sich gleichsam die Wirkungen des Aethers und Schwefels. Man giebt ihn zu 2—4—6 Tropfen in Milch, Zuckerwasser, Schleim (wegen der reizenden örtlichen Wirkung auf die Schleimhäute nie ohne Vehikel, am besten mit Milch, mit welcher er sich leicht emulsionsartig mischen lässt), gegen Ohnmacht, Scheintod (in Folge von Kohlendampf), Lähmung, Gicht, Rheuma, bei Hautausschlägen etc. Aeusserlich gebraucht man ihn als locales Anästheticum, gemischt mit Oelen, Linimenten, Fetten zu Einreibungen zum Zweck der Zertheilung von gichtischen und rheumatischen Anschwellungen, gegen Scabies. Seine Anwendung ist jedoch eine sehr seltene. Ein sehr vorzügliches Mittel ist er, kleine Insekten, Milben und Parasiten zu vertilgen. In der Technik ist seine Verwendung eine sehr ausgedehnte. Man benutzt ihn zur fabrikmässigen Extraction der Oele und Fette aus Raps-, Lein-, Mohn- und vielen anderen Samen, zum Entfetten der Wolle, zur Reinigung des Paraffins, zur Darstellung des *liquid fire**), als Zusatz zu den galvanischen Versilberungsflüssigkeiten, den Versilberungsact zu fördern, auch bisweilen als Fleckenreinigungsmittel, als welches er in Frankreich unter dem Namen *Carburine* früher viel benutzt wurde.

Das Athmen in Schwefelkohlenstoffdampf ist der Gesundheit nachtheilig, sogar lebensgefährlich. Nach EULENBURG'S Erfahrungen entsteht in Folge des Einathmens Hustenreiz, nach und nach Schwindel, Betäubung und Zustand von Betrunkenheit, welche Zufälle in frischer Luft wieder verschwinden. Mir ist ein Fall bekannt, in welchem der Tod erfolgte. Als Folgen jener Zufälle oder eines andauernden Einathmens giebt EULENBURG an: Gedächtnissschwäche, Melancholie und mehrere kleine Störungen des vegetativen Lebens. Von anderer Seite hat man die Schädlichkeit des Einathmens von Schwefelkohlenstoffdampf bestritten. Der Sachverhalt ist folgender: Der Dampf von reinem Schwefelkohlenstoff ist allerdings viel oder längere Zeit eingeathmet nicht zuträglich, mit Luft verdünnt und kurze Zeit eingeathmet ohne alle Folgen. Die Beobachtungen EULENBURG'S beziehen sich auf den nicht völlig reinen Schwefelkohlenstoff, welcher nach dem Grade seiner Reinheit ein mehr oder weniger giftiger Körper ist und auch sein muss, wenn man die Giftigkeit der Verunreinigungen desselben, wie Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff erwägt.

Caricae.

Feigen. Fructus Caricae. Fici. *Figues. Figs.*

Ficus Carica LINN.

Birnenförmige, wenn Frucht tragend fleischige Blüthenboden mit einem genabelten Scheitel und mit unzähligen, sehr kleinen Steinfrüchtchen angefüllt; von angenehm süssem Geschmack.

---

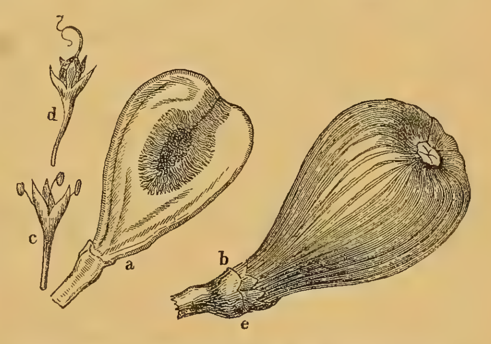
*) Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche als Zündmasse für Brandgeschosse angewendet wird.

Grosse, stark fleischige, sehr süsse Feigen, gemeiniglich die Smyrna'schen, verdienen den Vorzug; zu sehr ausgetrocknete, schwärzliche, fast geschmacklose, säuerliche oder herbe, von Insekten zerfressene müssen verworfen werden.

Ficus Carica Linn., Feigenbaum.
Fam. **Urticaceae, Moreae.**
Sexualsyst. **Polygamia Trioecia; Monoecia Triandria; Triandria Monogynia.**

Der Feigenbaum ist in verschiedenen Arten und Abarten in den Ländern um das Mittelländische und schwarze Meer zu Hause und wird auch daselbst in mehreren Varietäten cultivirt. Verpflanzt ist er nach Ostindien und Südamerika. Im südlichen Deutschland erzeugt er noch süsse Früchte, im nördlichen Deutschland kommt er, wenn er einigermaassen vor Winterkälte geschützt wird, fort, die Früchte sind aber wenig süss und nicht dauernd.

Die Feige ist nicht die Frucht, sondern eine Scheinfrucht, ein Blüthenkuchen (*coenanthium* s. *hypanthodium*), ein fleischiger gemeinschaftlicher Blüthenboden (*receptaculum commune*), der zahlreiche Blüthchen, nach der Fruchtentwickelung die Steinfrüchtchen scheinbar vereinigt umschliesst. Die Höhlung der kugel- oder häufiger mehr oder weniger birnförmigen Scheinfrucht mündet nach Aussen durch einen engen, wie die ganze Höhlung mit Blüthchen besetzten und mit zahlreichen kleinen Deckblättchen geschlossenen Kanal. Die männlichen Blüthchen, welche häufig auch ganz fehlen, finden sich zunächst der Mündung. Das 3—5spaltige Perigon der weiblichen Blüthe umschliesst einen 2spaltigen, seltner ungetheilten Griffel. Der Fruchtknoten wächst zu einem fast 2 Mm. langen eiförmigen Steinfrüchtchen aus oder, was häufig vorkommt, er schlägt fehl. Mit herannahender Reife wird der Fruchtboden fleischiger und zuckerreicher. Er ist je nach der Spielart verschieden gefärbt, grün, braun, violett, bereift etc. Das Reifen der Feigen zu fördern, bedient man sich in Griechenland und Italien eines Verfahrens, welches Caprification (*Caprificus*, der wilde Feigenbaum) genannt wird. Die Caprification besteht darin, dass man die Fruchtstände des wilden Feigenbaumes, welche von einer Gallwespe, *Blastophăga Psenes* Löw s. *Cynips Psenes* Linn. bewohnt sind, in die cultivirten Feigenbäume hängt. Mit dem Legestachel durchbohrt dieses Insect die Feige, wodurch ein gewisser Reiz und davon abhängend ein Zuströmen der Säfte und eine Vergrösserung der Feige bewirkt werden soll. Diesen Vorgang bewirkt man auch wohl durch einen Nadelstich. Damit die Eier der Gallwespe nicht ausschlüpfen, müssen die caprificirten Feigen bald abgenommen und bei künstlicher Wärme getrocknet werden. Die nicht



Scheinfrucht von Ficus Carica. a. Verticaldurchschnitt zeigt die Höhlung und den engen nach Aussen mündenden Kanal, überall mit Blüthen besetzt. *b.* die gereifte Frucht, fast in natürlicher Grösse. *c.* männliche, *d.* weibliche Blüthe, beide vielmal vergrössert.

caprificirten Feigen trocknet man im Schatten. Der Fruchtzuckergehalt der guten halbtrocknen Feigen beträgt ungefähr 60—70 Proc.

Handelssorten der Feigen.

Nicht alle Feigen lassen sich lange conserviren. Es giebt nur einige Arten und besonders diejenigen aus der Erndte im Herbst, welche halb trocken dauern und als Waare zur weiteren Versendung kommen. Sommerfeigen halten sich weniger gut. Im Handel unterscheidet man u. A.:

1. Smyrnaer Feigen, auch *Caricae pingues* (fette Feigen) genannt. Sie sind die grössten, süssesten, saftigsten und besten. Sie kommen in Kistchen und Schachteln verpackt in den Handel.

2. Kranzfeigen, *Caricae in corōnis*. Diese sind gleichfalls gross, aber viel dickhäutiger und weniger süss. Sie sind auf Bastband gereiht und haben durch das Aneinanderdrücken die Gestalt platter Scheiben von 2,5 bis 4,5 Ctm. Durchmesser erhalten. Gewöhnlich sind sie in der Weise auf das Bastband aufgereiht, dass sich in der Mitte die grössten befinden, an den Enden aber die kleinsten den Schluss machen. Sie kommen in grösster Menge aus Morea (Kalamata). Jeder Kranz hält 100 Feigen. Sie sind die dauerhaftesten, daher sie ganz besonders in den Apotheken gehalten werden.

3. Kleine oder Dalmatiner Feigen, *Caricae minōres*. Diese kommen hauptsächlich aus dem südlichen Frankreich. Sie sind klein, sehr süss, trocknen sehr bald aus und sind daher weniger haltbar.

Aufbewahrung der Feigen.

Die Feigen, welche in unseren Orangerien gezogen werden, haben wenig Süssigkeit und sind auch nicht haltbar.

Ein schleimiger honigsüsser Geschmack ist das beste Zeichen der guten Feigen. Nach längerem Liegen überziehen sie sich mit einem mehlartigen, aus Fruchtzucker bestehenden Staube, der Zuckergehalt wird geringer, Milben (wie *Acărus domesticus* Linn.) nisten sich ein, zuletzt wird der Geschmack bitterlich widerlich. Solche Feigen, sowie auch zu trockne oder harte, sind zu verwerfen. In mit Blech ausgeschlagenen Kästen oder Blechbüchsen halten sie sich recht gut, oder man hängt sie in Strohgeflechten an die Decke der Materialkammer. Vertrockneten Feigen pflegt man, wenn nicht andere frische Feigen zu erreichen sind, durch zweitägige Maceration in einer Lösung aus 2 Th. Wasser und 1 Th. Zucker, wieder Weichheit und Frische zu geben. Nach dem Abspülen mit Wasser und nach oberflächlichem Abtrocknen mit einem Tuche conspergirt man mit Milchzucker, um den weissen mehligen Ueberzug gelegener Feigen hervorzubringen. Diese Manipulation dürfte schwerlich als eine Fälschung angesehen werden.

Anwendung.

Die Feigen werden mitunter zerschnitten Theespecies gegen Husten und Katarrh beigemischt, eine Abkochung zum Gurgeln bei Leiden des Halses und Schlundes gebraucht. Das Publikum kauft die Feigen in der Apotheke, um sie, in der Breite durchschnitten und in warmer Milch geweicht, auf Zahnfleischgeschwüre zu legen, deren Maturation zu fördern.

Der Feigenkaffee, Gesundheitskaffee *(Caricae tostae)*, sind getrocknete, dann braun geröstete und grobgepulverte Feigen, welchen die Speculation viele Heiltugenden zuschreibt. Er soll wie Kaffee zubereitet Heilmittel bei Lungenkrankheiten, Lungenentzündung, Bronchitis, Keuchhusten sein. Sicher ist, dass er nie schaden kann.

Die sogenannte Spanierfeige, Indische Feige, welche ein Nahrungsmittel für die Spanier und Nordafrikaner geworden ist, ist die Frucht von *Cactus Opuntia* Linn. (*Opuntia Ficus Indica* Haw.), einer Cactee Westindiens.

Carrageen.

Irländisches Moos. Perlmoos. Knorpeltang. Caragaheen. Fucus crispus. *Mousse marine perlée. Mousse d'Irlande. Goémon. Carrageen. Pearl moss. Irish moss.*

Chondrus crispus Lyngbye **(Fucus crispus** Linn.**)**. etc.

Ein flaches oder rinnenförmiges, gabelspaltiges Trieblager, mit linienförmigen oder keilförmigen Lappen, getrocknet knorpelartig, von gelblichweisser Farbe, mit Wasser gekocht nach dem Erkalten eine Gallerte liefernd.

Chondrus crispus Lyngbye.
Synon. *Fucus crispus* Linn.
Sphaerococcus crispus Agardh.
Mastocarpus mamillosus Kuetzing.
Syn. *Sphaerococcus mamillosus* Agardh.
Fam. **Algae, Floridae**. Sexualsyst. **Cryptogamen Algae** Linn.

Beide Algen kommen an den steinigen und felsigen Küsten des Atlantischen Oceans häufig vor. In Form und Farbe variiren sie ungemein. Ihr dichotom geästeltes Laub, das aus einer scheibenförmigen, an dem Felsen festsitzenden Basis entspringt, ist im frischen Zustande gallertartig und braun, roth, gelb, olivengrün. Durch Abwaschen in süssem Wasser und Trocknen verschwinden diese Farben mehr oder weniger, und das Laub wird zähe, hornartig durchscheinend, gelb.

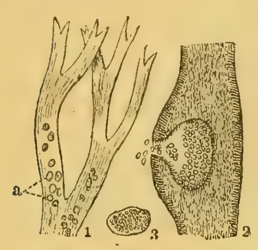
Beide Algen, jede für sich oder unter einander gemischt, gemeiniglich mit Resten anderer Tangarten wie *Ceramĭum rubrum* Agardh, *Chondrus canaliculātus* Grev., *Furcellarĭa fastigiāta* Lamouroux, mit kleinen Conchylien untermischt und mit krusten- oder netzähnlichen, aus kohlensaurer Kalkerde bestehenden Ueberresten einiger Blätterkorallen überzogen, kommen getrocknet von den Küsten Irlands in den Handel. *Chondrus crispus* von den ungehörigen Beimischungen befreit und abgesiebt liefert eine schöne gelbe, die bessere Waare. Die geringere Waare ist mehr mit dem braunen oder schwarzvioletten Laube von *Mastocărpus mamillōsus* untermischt oder nicht gesiebt. Hätte die Pharmakopöe dem Namen der Mutterpflanze nicht ein etc. zugesetzt, so würde nach der von ihr gegebenen Charakteristik nur das Laub von *Chondrus crispus* als officinell zu erachten sein.

Das Laub (Trieblager, Thallus) von *Chondrus crispus* ist flach und eben, oft an den Spitzen gefranzt. Auf den fertilen Exemplaren liegen die wenigen Antheridienhäufchen, in die Substanz des Laubes eingesenkt, in Form halbkugeliger oder länglicher, unterhalb eine Vertiefung bildender Warzen.

Das Laub von *Mastocarpus mamillosus* (*Gigartīna mamillosa* Good et Woodv.) ist mehr rinnenförmig und zum Theil braun oder violett. An den fertilen Exemplaren treten auf beiden Seiten der Laubfläche die Antheridienhäufchen oder Antheridienbehälter als kugelige oder verkehrt eirunde warzenförmige Knöpfchen (auch zuweilen kurzgestielt) hervor.

Das Perlmoos hat einen schwachen eigenthümlichen sogenannten Seegeruch

und einen schleimigen faden Geschmack. In kaltem Wasser quillt es auf und nimmt seine natürliche Form wieder an. Mit Wasser gekocht löst es sich beinahe ganz, und giebt mit der 25fachen Menge desselben eine stehende Gallerte. Es enthält bis zu 80 Proc. gelatinirenden Schleim, kleine Mengen Fettsubstanz, etwas freie Säure, kleine Mengen Chlor-, Jod- und Brom-Alkalimetalle, phosphorsaure, schwefelsaure Kalkerde, Talkerde, aber kein Stärkemehl. Der Schleimstoff, von BERZELIUS Caragin genannt, wird durch Galläpfelgerbsäure nicht gefällt.



1. Thallusstück von Chondrus crispus (2fache Linear-Vergr.) mit Antheridienbehältern (Antheridangia) *(a)*, welche zum Theil schon geöffnet sind.
2. Ein Antheridienbehälter im Verticaldurchschnitt (15 fach vergr.) soeben geöffnet und Antheridien ausschüttend.
3. Eine Antheridie mit Mikrosporen angefüllt (stark vergr.)

Um dem Perlmoos die Speciesform zu geben, lässt man es im Trockenschrank gut austrocknen, siebt es ab und zerquetscht es sanft im Mörser, unter öfterem Abschlagen durch ein Speciessieb. Die kleinen Conchylien sinken zu Boden, wenn man das ganze Moos in einem Siebboden schüttelt.

Das Perlmoos wurde vor 42 Jahren in den Arzneischatz eingeführt und in den Handel gebracht. Es ist ein schleimiges, einhüllendes und auch schwach nährendes Mittel, das man als Gallerte mit Zucker, Milch, Wein etc. in beliebiger Dosis bei Abmagerung Lungensüchtiger, sowie auch als reizmilderndes Mittel bei Katarrhen der Luftwege, des Darmkanals etc. giebt. Zuweilen benutzt man den concentrirten Caragaheenschleim zum Klären des Bieres, des Honigs und anderer Flüssigkeiten.

Caryophylli.

Gewürznelken. Gewürznägelein. Caryophylli aromatici.
Girofles. Cloves.

Caryophyllus aromaticus LINN.

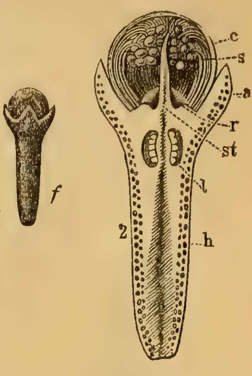
Blüthenknospen mit fast viereckigem, cylindrischem, drüsigem Unterkelche, gekrönt mit viertheiligem Kelche und geschlossener, fast kugeliger, hinfälliger, die Geschlechtswerkzeuge einschliessender Blumenkrone; von brauner Farbe und von sehr starkem Geruch; beim Kauen im Munde starkes Brennen verursachend.

Es müssen die schweren Gewürznelken, welche schwerer als Wasser sind und zwischen den Fingern gepresst ätherisches Oel ausschwitzen, sein; saure, blasse, runzliche sind zu verwerfen.

Caryophyllus aromaticus LINN. Gewürznelkenbaum.
Synon. *Eugenia caryophyllata* THUNBERG.
Fam. **Myrtaceae** R. BROWN. Sexualsyst. **Icosandria Monogynia.**

Die Gewürznelken stammen von dem immergrünenden, bis zu 12 Meter hohen Gewürznelkenbaume, einem der schönsten Bäume der heissen Zone, wel-

cher auf den Molukken einheimisch ist, von da aber auf andere Ostindische Inseln, besonders nach Amboïna, später von den Franzosen auch auf die Mascarenhas-Inseln (Bourbon, Mauritius) und nach Cayenne verpflanzt wurde, welcher heut überhaupt in den meisten Tropenländern angetroffen wird. Die unentwickelten Blüthen, Blüthenknospen, werden gesammelt, getrocknet und als Gewürznelken in den Handel gebracht.



1. *f.* Blüthenknopf *(alabaster)* von Caryophyllus aromaticus. Natürl. Grösse. 2. Längendurchschnitt des Blüthenkopfes, vergröss. *a.* der 4theil. Kelch, *c.* Blumenkrone, *s.* Staubfäden, *st.* Griffel, *l.* Fruchtknoten, *r.* Fruchtblätter *(carpophylla)*, *h.* Unterkelch *(hypanthium)*.

Handelssorten.

Je nach dem Heimathslande der Gewürznelken unterscheidet man: 1. Ostindische (Engl. Compagnie-, Amboina-, Labuan-, Molukkische Nelken); 2. Afrikanische (Bourbon-, Zanguebar-, Mauritius-, Französische Nelken) und 3. Amerikanische oder Cayennenelken. Die erstere Sorte ist die beste, gross, gewürzreich, glatt, voll, dunkelbraun (nelkenbraun). Die zweite Sorte ist trockner, mehr eingeschrumpft und heller. Die letzte ist dünn, spitzer, trockner, schärfer an Geschmack, jedoch nicht so wohlriechend, minder schön und schwärzlich von Farbe, mit runzligen Stellen. Sie eignet sich nicht für den medicinischen Gebrauch.

Die Güte der Nelken ergiebt sich aus Ansehen, Geruch und Geschmack. Eine gute Sorte ist voll, dicht, trocken und zerbrechlich, nicht eingeschrumpft oder runzlig, rein braun, bestäubt, giebt beim Drücken flüchtiges Oel von sich, schmeckt stark gewürzhaft und brennend und riecht angenehm gewürzhaft.

Prüfung der Gewürznelken.

Die Gewürznelken sind zuweilen mit trockner oder ausgezogener Waare, welcher nämlich durch Extraction mit Weingeist oder Schwefelkohlenstoff oder durch Destillation mit Wasser ein Theil des flüchtigen Oels entzogen ist, untermischt. Diesen ausgezogenen Nelken, welchen man die soeben bemerkte Manipulation nicht ansieht, giebt man sogar durch Abreiben mit fettem Oele ein besseres Ansehen (feuchte Nelken). Da man nicht jede Nelke kauen und prüfen kann, so erhält man besseren Aufschluss über die Verfälschung, wenn man in einem hohen Becherglase 100 Gm. der Waare mit destill. Wasser von 15 bis 20° C. einige Male durchschüttelt und dann der Ruhe überlässt. Die guten Nelken sinken entweder zu Boden oder schwimmen in perpendiculärer Lage (das Köpfchen nach Oben) im Wasser oder unter der Oberfläche desselben. Die schlechten Nelken schwimmen dagegen wagerecht oder in schiefer Lage an der Oberfläche des Wassers. Diese sammelt man mit einer Pincette, trocknet sie zwischen Fliesspapier ab und bestimmt ihr Gewicht. Bis zu 8 Proc. kann man sehr wohl zugeben, ein grösserer Gehalt beweist sicher eine Verfälschung. Diese Art Prüfung durch das spec. Gewicht hat sich auch in sofern in die Pharmakopöe eingeschlichen, als diese sagt, dass die Gewürznelke schwerer als Wasser sein muss. Es giebt übrigens auch schlechte Sorten Gewürznelken, welche eben so schwer oder kaum schwerer als Wasser sind.

Bestandtheile der Gewürznelken.

Die Gewürznelken von guter Beschaffenheit enthalten in 100 Th. 16—20 flüchtiges Oel, ebensoviel Extractivstoff und Gummi, 5—6 Harz, 10—17 dem Gerbstoff verwandte Substanz. Ausserdem findet man darin zwei krystallinische stearoptenähnliche Substanzen, Caryophyllin und Eugenin und eine Säure,

Nelkensäure, alle drei als nähere Bestandtheile des flüchtigen Oeles. Letztere ist flüssig, farblos und besitzt den Geruch und Geschmack der Gewürznelken.

Aufbewahrung.

Aufbewahrungsgefässe für die ganzen Gewürznelken sind Glasgefässe oder weniger passend Gefässe aus verzinntem Eisenblech. Gepulverte Gewürznelken werden nur in Glasgefässen bewahrt. In Blechgefässen veranlasst die gegenwärtige Nelkensäure eine Verunreinigung mit Metalloxyd. Gefässe aus Zinkblech dürfen gar nicht als Aufbewahrungsgefässe für Substanzen, welche freie Säuren enthalten, verwendet werden.

Mutternelken.

Die Mutternelken, *Anthophylli*, sind die noch unreifen getrockneten Früchte des Nelkenbaums. Sie sind grösser oder dicker und weniger gewürzhaft als die Gewürznelken, oval, mit dem Kelche gekrönt und enthalten einen braunen fettglänzenden Kern. Der gemeine Mann unterscheidet mitunter noch männliche und weibliche Mutternelken, je nachdem die Frucht weniger oder mehr entwickelt oder schlanker oder dick ist. Die Mutternelke wird gewöhnlich nur zu abergläubischen Zwecken und als Sympatheticum gebraucht.



Unreife getrocknete Frucht von Caryoph. aromat.

Anwendung der Gewürznelken.

Die Gewürznelken gehören zu den mild adstringirenden, aber stark gewürzhaften, die Thätigkeit des Nerven- und Gefässsystems anregenden Mitteln. Man giebt sie daher bei lässiger Verdauung, Appetitlosigkeit, Lähmungen zu 0,25—0,5—0,75 Gm. in Pulvern, Aufguss, Weinaufguss. In Gaben von 1,0—3,0 beschweren sie sehr den Magen. Sie sind ein Bestandtheil der aromatischen Tinktur. Ferner sind sie ein beliebtes, den Geschmack und den Appetit anregendes Kaumittel. Aeusserlich finden sie Anwendung in Zahntinkturen, Mundwässern, Kräuterkissen, zu aromatischen Bädern. Bekannt ist die Benutzung der Gewürznelke als Speisegewürz.

Castoreum Canadense.

Canadisches Bibergeil. Castorĕum Anglĭcum vel Americānum.

Castorĕum. Castor.

Castor Americanus Cuvier.

Den Sibirischen ähnliche Beutel mit äusseren, dicht angewachsenen, nicht trennbaren Häuten versehen, mit einer fast harzigen, etwas harten, im Bruche glänzenden, schwach riechenden Masse angefüllt.

Man hüte sich vor einer Verwechselung mit künstlichen Beuteln, welche aus einem nur mit Häuten umhüllten Harze dargestellt sind.

Castoreum Sibiricum.

Sibirisches Bibergeil. Castorĕum Moscovitĭcum, Rossĭcum, Polonĭcum, Germanĭcum, Europaeum.

Castor Fiber Linn.

Oft zu zwei, mehr oder weniger mit einander verbundene, unbehaarte, verkehrt eiförmige, dunkelbraune Beutel, mit zwei äusseren, etwas dicken, leicht trennbaren und zwei inneren, dünneren, lamellenartig die mit dem Bibergeil angefüllte Höhlung durchziehenden Häuten. Das Bibergeil bildet eine dichte, im frischen Zustande gelblich braune, fast salbenartige, im trocknen Zustande aber eine braune, matte, zerreibliche, mit Säuren aufbrausende Masse von eigenthümlichem starkem Geruch.

Castor Americanus Cuvier. Amerikanischer Biber.
Castor Fiber Linn.. Gewöhnlicher Biber.
Mammalia (Säugethiere); Subord. **Glires** (Nager).
Fam. **Castorĭna** (Biberthiere) od. **Palmipĕda** (Schwimmpfötler).

Geschichtliches.

Bibergeil ist ein sehr altes Medicament. Herodot erwähnt es, und Hippokrates gebrauchte es gegen Uterinbeschwerden, spätere Griechische und Römische Aerzte zur Beförderung der Menses, unterdrückte Lochien. In späteren Zeiten war es ein Medicament für eine Unzahl von Leiden, besonders Nervenleiden.

Vorkommen des Bibergeils.

Der Biber, der Lieferant des Bibergeils, lebt in und an Flüssen und Teichen in der nördlichen gemässigten Zone Asiens, Amerikas und Europas. In den Europäischen Ländern ist er eine Seltenheit geworden. Das Bibergeil besteht in zwei birnförmigen Beuteln, welche von Aussen nicht sichtbar, beim Männchen zu beiden Seiten zwischen dem After und Schambeine, beim Weibchen am oberen Rande der Mündung der Scheide (am Muttergange) sitzen. An jedem der Beutel sitzt noch ein kleiner Beutel, welcher eine Fettsubstanz, das Bibergeilfett, *Axungĭa Castorĕi*, enthält. Ueber die Weise und den Zweck der Absonderung der Bibergeilsubstanz ist man noch nicht im Klaren. Nach Weber ist sie das von Drüsen in der Nähe der Eichel abgesonderte Smegma (Hautsalbe), welches sich in der zelligen Vorhaut der Biber beider Geschlechter ansammelt und durch die natürliche Bewegung dieser Theile in die bekannte birnförmige Gestalt gebracht wird.

Der Inhalt der frischen Beutel ist halbflüssig. Durch Trocknen im Rauche wird dieser Inhalt fester. Das im Handel vorkommende Bibergeil ist meist im Rauche getrocknet.

Handelssorten des Bibergeils.

Es werden hauptsächlich zwei verschiedene Arten Bibergeil unterschieden, nämlich das Sibirische, Moskovitische oder Russische und das Canadische oder Englische.

1. Das vom *Castor Fiber* entnommene Sibirische Bibergeil, welchem das Preussische, Polnische, Norwegische und Deutsche im Werthe gleich ist, erhalten wir in wenig plattgedrückten, glatten, nicht eingeschrumpften

und nicht runzligen, an dem einen Ende etwas kegelförmigen, an dem andern stumpfrundlichen, also in fast eiförmigen Beuteln, von denen zuweilen



Ein Bibergeilbeutelpaar, circa 1/5 Lin. Grösse.

je 2 an ihrem dünneren Ende gleich einem Quersacke zusammenhängen. Die Länge eines Beutels variirt zwischen 6—12 Centim., die Breite zwischen 2,5 bis 6,5 Centim. und die Dicke zwischen 2,0—4,0 Centim., das Gewicht zwischen 50—250 Gm. Der eine der zusammenhängenden Beutel ist gewöhnlich etwas kleiner als der andere. Die äussere feste glatte Haut der Beutel ist im trocknen Zustande dunkelbraun und lässt sich in mehrere (3) Blätter spalten. Das Innere des Beutels ist schmutzig gelb, durchzogen von einem dichten, in Windungen sich schlängelnden Zellgewebe, welches die Bibergeilsubstanz einschliesst und mit dieser verwachsen ist. In der Mitte der Beutel findet man gewöhnlich eine Höhlung, welche wahrscheinlich in Folge des schnellen Austrocknens der Bibergeilsubstanz entsteht. Diese Höhlung ist übrigens kein nothwendiges charakteristisches Zeichen. Im trocknen Zustande ist die Bibergeilsubstanz dunbelbraun, trocken, ohne Glanz, fest, zerreiblich, von einem sehr starken, für manchen Menschen widerlichen, eigenthümlichen (dem Schafmiste ähnlichen) Geruche und von beissendem, etwas bitterlichen, gewürzhaften Geschmacke.

Das Bucharische Bibergeil kommt in 150—450 Gm. schweren Beuteln vor und ist, da es nicht im Rauch getrocknet ist, heller von Farbe. Es ist dem Sibirischen im Werthe gleich.

Wegen seines hohen Preises ist das Bibergeil vielen Verfälschungen ausgesetzt. Häufig finden sich in den Beuteln Steinchen, Bleistücke, getrocknetes Blut, mit Harzen gemischte Kreide etc. Diese Betrügereien lassen sich leicht beim Zerschneiden der Beutel entdecken.

2. Das Canadische oder Englische Bibergeil kommt von dem im Norden Amerika's wohnenden Biber, *Castor Americānus*, und wird durch die Hudsonsbai-Compagnie in den Handel gebracht. Die Beutel sind keulenförmig und weit kleiner (höchstens 8,0 Centim. lang und 2,25 Centim. dick), mehr länglich, flacher gedrückt, schmäler und schwärzer als die des Sibirischen, überdies auch runzlig. Die Gestalt kommt der einer schlanken eingeschrumpften Birne nahe. Die äussere Haut lässt sich nicht in Blätter zertheilen, ist auch dünner und loser. Die innere Masse ist mehr harzartig und im Bruche glänzend rothbraun, fest und härter als das Sibirische Castoreum und ohne Höhlung. Der Geruch ist schwächer, etwas dumpfig und ammoniakalisch, der Geschmack bitterer und weniger scharf als bei der Sibirischen Sorte. Diese Eigenschaften sind hervorstechende Kennzeichen eines Canadischen Bibergeils. Es zeigt aber auch mitunter eine Verschiedenheit, so dass obige Angaben nicht immer zutreffen. Oft findet man Beutelchen, deren Inhalt ein ganz verschiedener ist, an Farbe, Geschmack, Geruch, Auflöslichkeit in Weingeist etc. Diese Verschiedenheit hat jeden Falls zum Theil ihren Grund in Klima, Nahrungsmitteln, Gesundheitszustand des Amerikanischen Bibers, so wie in der Zeit, in welcher dieses Thier erlegt wird.

Auch das Canadische Bibergeil ist groben Verfälschungen unterworfen. Solche sind z. B. Gemenge von Bibergeil, Ammoniak, Sagapen, Mutterharz, Drachenblut, schwarzem Pech etc., welche in Hodensäcke von Ziegenböcken oder Gallenblasen von Schafen oder Kälbern geknetet werden. Falsche Beutel dieser Art finden sich häufig den besseren Beuteln beigemischt.

Chemische und physikalische Unterscheidungsmerkmale der Bibergeilsubstanz.

Unterscheidungsmerkmale sind folgende angegeben worden. Das Sibirische Castoreum ist in Weingeist weit löslicher. Die weingeistige Lösung lactescirt beim Vermischen mit Wasser, und setzt man dann noch Aetzammonflüssigkeit hinzu, so wird die Mischung beinahe ganz klar, dagegen giebt die weingeistige Lösung des Canadischen Castoreum mit Wasser eine rothbraune Farbe an und das entstehende harzige flockige Sediment wird nur zum Theil und schwierig auf Zusatz von Aetzammonflüssigkeit gelöst (Kohli).

Bei vergleichender Untersuchung konnte ich folgende Unterschiede beobachten:

1. Der Geschmack des Canadischen Bibergeils ist bedeutend schwächer und weniger scharf als der des Sibirischen, welcher besonders am hinteren Theil des Gaumens sich längere Zeit durch Brennen zu erkennen giebt.

2. Der Castoringehalt ist grösser im Sibirischen. Die zu Pulver zerriebene Substanz wird wiederholt mit Petroläther unter gelindem Erwärmen extrahirt, und die Lösung in einer Glasschale mit flachem Boden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Eine Wägung ergab z. B. vom Sibirischen B. inclusive des ätherischen Oeles 4,6, vom Canadischen B. 1,98 Proc. Petroläther löst nur das Castorin und flüchtige Oel bei einer Wärme von circa 30° C. und lässt das Castorin beim Erkalten grössten Theils wieder fallen. Die Petrolätherlösung ist daher kaum gefärbt, der Petroläther würde auch alle die Harze und Stoffe zugleich lösen, welche überhaupt in Benzin oder Petroläther löslich sind und als Verfälschungsmittel angewendet werden.

3. Der Rückstand aus der Behandlung mit Petroläther kann weiter mit Chloroform extrahirt werden. Die Lösung färbt sich braun oder braunroth und hinterlässt ein braungelbes oder braunes Harz (Resinoid), welches vom Canadischen B. nur hart und von nur schwachem Geruch ist, vom Sibirischen B. aber beim Berühren einige Klebrigkeit zeigt und den specifischen Geruch des Sibirischen B. auffallend äussert.

4. Uebergiesst man das Pulver des B. zuerst mit etwas Weingeist und dann mit verdünnter Salzsäure, so wird Kohlensäure nur in kleinen Bläschen ohne Aufschäumung entwickelt. Lässt man die Mischung 10—20 Stunden stehen, so findet man die Flüssigkeit über dem Canadischen B. gelb wie Wein oder gelbbraun wie ein helles Bier gefärbt, dagegen die Flüssigkeit über dem Sibirischen B. weit intensiver dunkelbraun oder rothbraun. Filtrirt und mit Ammon alkalisch gemacht, geben beide Flüssigkeiten auf Zusatz von Ammonoxalat starke Niederschläge von Kalkoxalat.

5. Uebergiesst man das Pulver mit Aetzammonflüssigkeit, macerirt mehrere Stunden, so findet man die Lösung vom Canadischen B. klar und curcumagelb, die vom Sibirischen B. auch klar, aber noch einmal so intensiv dunkel gefärbt. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so erfolgt keine Trübung, setzt man dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu, so erfolgt Trübung und nach wenigen Minuten erscheint die farblose Flüssigkeit von fadigen braunen Flocken durchsetzt. Eine Abscheidung in Gestalt eines Rahmens oder eines schweren Niederschlages würde eine Verfälschung andeuten.

6. Die Kohli'sche Probe ist zwar nicht als beweisend anerkannt, dennoch scheint sie mir in Verbindung mit anderen Reaktionen der Anwendung werth, da ich sie unter zehn Fällen neun Mal bestätigen konnte. Man mischt die weingeistige Lösung des Bibergeils mit Wasser und dann die lactescirende Flüssigkeit mit Aetzammonflüssigkeit. Beim Sibirischen B. wird die Flüssigkeit sofort klar, beim Canadischen B. bleibt sie mehr oder weniger trübe.

Es können Bibergeilbeutel vorkommen, deren Inhalt fast ganz in Salzsäure löslich ist. Solche Beutel sollen von kranken Thieren herrühren. Jedenfalls kann ein solches Castoreum nicht als Arzneisubstanz verbraucht werden.

Bestandtheile der Bibergeilsubstanz.

Bestandtheile des Sibirischen Bibergeils. Eine von BRANDES mit Genauigkeit ausgeführte Analyse ergab in 1000 Th.: Flüchtiges dickflüssiges Oel 20; Castoreumresinoid 585; Castorin, eine in Weingeist wenig, in Aether leichtlösliche und aus der verdampfenden Lösung in weissen nadelförmigen Krystallen sich ausscheidende, den Fettstoffen angehörende, aber nicht zerseifbare Substanz 25; kohlensaures Ammon 8; kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde mit etwas kohlensaurer Bittererde 42; osmazom-leimartige und andere thierische Materien, Wasser etc. Dagegen gab das Canadische Bibergeil in 1000 Theilen: flüchtiges Oel 10; Castoreumresinoid 137; Castorin 7; Castorin mit kohlensaurer und harnsaurer Kalkerde 13,5; kohlensaure Kalkerde mit etwas phosphorsaurer ungefähr 350; kohlensaures Ammon 8,2; mehrere thierische Substanzen, Wasser etc. Als einen Bestandtheil des Bibergeils hat man auch das Salicin gefunden, was leicht erklärlich ist, da der Biber von Weidentheilen lebt. WOEHLER vermuthet, dass der Geruchsstoff des Bibergeils Phenylsäure oder Carbolsäure sei. Wahrscheinlich kommt diese Säure durch das Räuchern der Beutel hinein.

LEHMANN fand: im		Deutsch.	Russ.	Canad.	Bibrgl.
Aetherextrakt		7,4	2,5	8,249	Proc.
Weingeistextrakt		67,7	64,3	41,340	„
Wasserextrakt		2,6	1,9	4,795	„
Essigsäure extrakt	kohlens. Kalk	14,2	18,5	21,365	„
	eiweissartige Substanz	2,4	3,4	5,841	„
Häute		5,7	9,4	18,410	„

Pulverung d. Bibergeils.

Das Pulvern des Bibergeils geschieht, wenn dieses ziemlich hart ist, in der Winterkälte. Ein Austrocknen durch künstliche Wärme darf nicht angewendet werden, denn die Substanz würde einen Theil ihrer wirksamen Bestandtheile einbüssen. Ist das Bibergeil noch weich, oder will man es in der wärmeren Jahreszeit pulvern, so hat man es auf folgende Weise zu trocknen. Man schneidet es in flache Stücke, bindet diese entweder in Kälberblase ein und hängt sie an einem temperirten Orte (bei 20—25° C.) frei auf, oder man hängt sie in einen mit Deckel versehenen Topf, auf dessen Boden nussgrosse Stücken Aetzkalk ausgebreitet sind. Auf diese Weise trocknet das Castoreum vollständig ohne bemerkbaren Verlust seiner flüchtigen Stoffe aus.

Aufbewahrung.

Das Bibergeil wird am besten in einen Beutel aus Kälber- ooer Schweinsblase oder Pergamentpapier gegeben in dem Vorrathsgefässe aufbewahrt. Das Pulver giebt man in Glasflaschen. Feuchtes Bibergeil in dicht verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt schimmelt.

Anwendung.

Die Wirkung des Castoreums soll sich besonders auf das Urogenitalsystem erstrecken, die Cirkulation und Hautsecretion befördern. Man giebt es zu 0,1—1,0 Gm. bei krampfhaften, nervösen, hysterischen Leiden, und als ein die Menstruation und den Lochienfluss beförderndes Mittel. Es ist daran zu erinnern, dass Bibergeil wie eine resinöse Substanz zu behandeln ist. Soll es in wässrigen Flüssigkeiten untergebracht werden, so ist es mit etwas Arabischem Gummi zu zerreiben und zu emulgiren.

Wenn der Arzt auf dem Recept die Art des Castoreums nicht bestimmt angiebt, so ist stets das Canadische zu nehmen. In Frankreich und England wird Sibirisches Castoreum in den Apotheken gar nicht gehalten, die neue Oesterreichische Pharmakopöe hat sogar Castoreum nicht mehr aufgenommen.

Catechu.

Catĕchu. Kutsch. Pegu-Catechu. Terra Japonica. *Cachou. Terre du Japon. Black Catechu. Cutch.*

Acacia Catechu WILLDENOW.

Unregelmässige, in Blätter eingehüllte und von solchen durchsetzte, aussen dunkel lederfarbene, innen gleichmässig schwarzbraune, poröse, glänzende Massen; geruchlos, von fast bitterem, sehr zusammenziehendem Geschmack; in Wasser zum Theil, in Weingeist vollständig löslich.

Das sogenannte Catechu Gambir in kubischen Stücken, von dunkelbrauner Farbe, auf dem Bruche matt und von gelber Farbe, oder in Massen, welche nie gleichmässig gefärbt sondern zum Theil lederbraun, zum Theil schwarzbraun und auf dem Bruche schwarz und erdig sind, ist zu verwerfen. Ebenso das aus den Samen von Areca Catechu L. bereitete Catechu, welches in flachen scheibenförmigen, innen schwarzbraunen, glänzenden, aussen mit Reisspelzen bestreuten Kuchen vorkommt.

Acacia Catechu WILLDENOW.
Synon. *Mimosa Catechu* LINN.
Fam. **Mimoseae.** Sexualsyst. **Monadelphia Polyandria.**

Geschichtlich.

Im 17. Jahrhundert gab ein gewisser DE JAPER die erste Nachricht über Catechu, es soll jedoch GARCIA D'ORTA schon früher über diese im südlichen Asien längst gebrauchte Drogue Mittheilungen gemacht haben. Damals kam es nur in kleinen Quantitäten nach Europa. Gegen Mitte des vorigen Jahrhunhunderts wurde es von SCHMIDT, HUXHAM, GRASHUIS, GEOFFROY als Heilmittel gegen Harnruhr, Bleikolik, Faulfieber, Blut- und Schleimflüsse, Diarrhöe, Ruhr in den Arzneischatz eingeführt. Als Gerbermaterial fand es erst vor zwei Decennien Beachtung.

Unter dem Namen „Catechu“ (von *kate*, Baum, und *chu*, Saft) kommen aus Ostindien, besonders aus Bombay und Bengalen, extraktartige trockne Substanzen, welche einen eigenthümlichen, Eisenoxydsalze grünfällenden Gerbstoff enthalten. Sie sind die eingetrockneten Säfte oder Abkochungen von Theilen verschiedener baum- und strauchartiger Gewächse Ostindiens. CLAUDE DUMAINE berichtet über die Gewinnung des Catechu aus *Acacia Catechu* folgendes: Man fällt gegen Januar den Stamm der rothen Varietät von *Acacia Catechu*, wobei man einen Stumpf von circa 25 Ctm. Höhe für die weitere Vegetation stehen lässt. Man schält den Stamm ab und zerschneidet das Holz in kleine Stücke; die Zweige werden im Allgemeinen nur zum Brennen benutzt. Das zerkleinerte Holz wird zur Verarbeitung in eine Centralstätte gebracht, wo eine gewisse Zahl irdener Gefässe der Reihe nach aufgestellt ist; dieselben sind nach einer Seite zu etwas geneigt und an ihrer Oeffnung mit einem grossen Blatte versehen, über welches die Flüssigkeit in ein kleineres Gefäss abläuft. In jedes Gefäss kommt ein Theil des Holzes mit ¾ Theil Wasser, worauf man lebhaftes

Feuer giebt. Beim Kochen tritt das Wasser hervor und rinnt über das grosse Blatt in das kleine Gefäss; dasselbe wird aber wieder auf das Holz zurückgegossen und damit in Berührung gelassen, bis es mit dessen Bestandtheilen gehörig gesättigt ist, was durch die erlangte Syrupconsistenz zu erkennen ist. Hierauf lässt man die Flüssigkeit zwei oder drei Stunden lang über lebhaftem Feuer einsieden und, um die Arbeit abzukürzen und die gewünschte Consistenz zu erlangen, giessen die Eingebornen die Flüssigkeit auf Matten, welche mit Kuhmistasche bedeckt sind, womit sie dieselbe mengen. Zu dieser Operation, welche immer in den Wäldern vorgenommen wird, nimmt man nur selten die weisse Varietät von Acacia Catechu.

Man unterscheidet im Handel drei Hauptsorten.

I. Catechu von *Acacĭa Catĕchu* Willd. ist der eingetrocknete wässrige Auszug des Kernholzes. Es ist die bessere Drogue. Man unterscheidet im Handel zwei Sorten:

a) Pegu-Catechu oder Kutsch, welches aus Pegu in Hinterindien und besonders auf den Deutschen Markt gebracht wird. Es bildet unregelmässige schwarzbräune, im Bruche gleichfarbige, gross- und flachmuschelige glänzende und mehr oder weniger poröse, in Blätter eingehüllte oder davon durchsetzte Massen (mit 55—60 Proc. Gerbstoffgehalt), geruchlos und von kaum bitterem zusammenziehenden Geschmack. Diese Sorte ist es, welche unsere Pharmakopöe recipirt hat.

b) Bengalen-Catechu bildet länglich runde oder unregelmässig vierseitige, ungefähr 8 Ctm. lange, 5 Ctm. breite, 3—4 Ctm. dicke, rauhe, erdig anzufühlende, schmutzig-graubraune Klumpen. Im Bruche sind sie mit kastanienbraunen wachsglänzenden und helleren matten Streifen und Schichten durchsetzt. Diese Sorte gehört zu den guten.

II. Catechu von *Uncarĭa Gambir* Roxb., Gambir-Catechu, *Gutta Gambir.* Diese Drogue ist der eingetrocknete Auszug der Blätter jener genannten Rubiacee, welche in Hinterindien zu Hause ist. Sie hat die Form 17—18 Cub. Ctm. grosser, aussen dunkelbrauner, innen hellbrauner, lehmfarbiger, matter, leicht zerreiblicher Würfel. Diese Sorte ist verwerflich.

III. Palmen-Catechu aus den Samen der Arekapalme, *Arēca Catĕchu* Linn. durch Extraktion dargestellt. Der erste gerbstoffreichere Auszug liefert die Kassu-Sorte (*Cachou*) in flachen runden, 1,3 Ctm. dicken, 5—8 Ctm breiten, auf der einen Seite mit Reisspelzen bestreuten, schwarzbraunen, innen glänzenden Kuchen. Der zweite Auszug liefert das Koury von gelbbrauner erdiger Beschaffenheit. Auch diese Sorte darf nicht gehalten werden.

Eigenschaften und Prüfung. Die Eigenschaften der officinellen guten Catechusorten sind unter I. angegeben. Warmes Wasser löst Catechu langsam und trübe. Es soll wenigstens bis zu 90 Proc. in verdünntem Weingeist löslich sein. Eisenchlorid fällt es aus seiner Auflösung braungrün. Es soll, um der Waare eine dunklere Farbe zu geben, bis zu 1 Proc. Kalibichromat zugemischt werden. Diese Verunreinigung wird durch Einäschern, Schmelzen und Glühen der Asche mit Salpeter gefunden. Die filtrirte Lösung des Glührückstandes giebt mit Salpetersäure angesäuert und mit Bleiacetatlösung versetzt einen gelben Niederschlag von Bleichromat. Andere Verfälschungen sind Thonerde, Sand, Absatz von Pflanzenaufgüssen, welche sämmtlich beim Auflösen in verdünntem Weingeist ungelöst bleiben und das Maass des Unlöslichen in der guten Waare übersteigen. Pflanzensäfte mit eisenblaufällenden Gerbstoffen werden durch Eisenchlorid entdeckt. Bei Gegenwart von Alaun wird in der filtrirten wässrigen Lösung Aetzammon

einen gelatinösen, und Chlorbaryum einen weissen in Säuren unlöslichen Nieder schlag hervorbringen.

Das Catechu besteht aus 50—65 Proc. Gerbsäuren, wie Catechugerbsäure, Catechusäure (Catechin), 30—40 Extraktivstoff, 4—8 Gummi, ferner Extraktabsatz und Aschenbestandtheilen. Catechin kommt in der Peguwaare amorph., in anderen Sorten, wie im Gambir krystallisirt (mit Krystallwasser verbunden) vor. Die Catechugerbsäure scheint metamorphosirte Catechusäure zu sein. Letztere wird durch Aether ausgezogen.

Anwendung.

Catechu gehört zu den adstringirenden Heilmitteln. Man giebt es zu 0,5—1,0 Gm. bei chronischen Katarrhen der Schleimhäute, Dysenterie, gegen Blutungen, äusserlich in Zahntinkturen und Mundwässern bei skorbutischem Zahnfleisch. Gegen Nachtschweiss ist es besonders zu empfehlen. In der Technik wird es zum Färben der Zeuge gebraucht, auch ist es zur Verhütung des Kesselsteins empfohlen worden.

Cera alba.

Weisses Wachs. *Cire blanche. Virgin or white wax.*

Weisse, zerbrechliche, in ziemlich dünnen Schichten durchscheinende Stücke, von 0,97 specifischem Gewicht, bei einer Wärme unter 63 oder 64° nicht schmelzend. Uebrigens von der natürlichen Beschaffenheit des gelben Wachses.

Man hüte sich vor mit Paraffin, Stearinsäure, Japanischem Wachs oder Pflanzenwachs und anderen Fettsubstanzen verfälschtem Wachse.

Cera flava.

Gelbes Wachs. Bienenwachs. Cera citrīna. *Cire jaune. Yellow wax.*

Apis mellifica Linn.

Eine mehr oder weniger gelbe, auf dem Bruche körnige, durch die Wärme der Hand weich werdende Masse, von eigenthümlichem honigartigem Geruch, von 0,96 specifischem Gewicht, bei einer Wärme von 62 bis 63° schmelzend, in zwanzig Theilen Aether bei einer Wärme von 15° löslich.

Das Wachs darf auf glühende Kohlen geworfen keinen nach Fett riechenden Dampf verbreiten, muss sich in Terpenthinöl vollständig lösen und mit verdünntem kaltem Weingeist durchschüttelt einen filtrirten Auszug geben, welcher abgedampft kein Harz hinterlässt.

Apis mellifica Linn. Honigbiene.
Synon. *Apis cerifĕra* Scop.
Insecta. Ord. **Hymenoptĕra** (Hautflügler). Fam. **Antophĭla** (Bienen) oder **Apiarĭa.**

Unter dem Namen **Wachs** kommen verschiedene Wachssubstanzen in den Handel, die theils das Erzeugniss verschiedener Bienenarten sind, theils aus dem Pflanzenreiche stammen. Das Wachs, welches unsere Pharmakopöe verwendet wissen will, ist das von der *Apis mellifica* herstammende, also Bienenwachs.

Herkommen, Gewinnung und Handelssorten.

Das Wachs ist ein Verdauungsprodukt der geschlechtslosen oder Arbeits-Bienen, wenn sie mit Zucker oder Honig gefüttert werden. Sie sondern es auf den Wachshäuten ihrer schuppigen Ringe am Hinterleibe ab und bauen daraus die Waben, ein Complex von Zellen zur Aufnahme des Honigs und der Brut. Nach Entfernung des Honigs aus den Zellen werden die Waben im Wasser geschmolzen, wobei sich Honigtheile und Unreinigkeiten zu Boden setzen, das Wachs sich am Niveau des Wassers sammelt. Man unterscheidet im gemeinen Leben: Vorwachs, gelbes Wachs, Jungfernwachs. Das **Vorwachs** (*propŏlis*) ist harziger Natur und wird von den Bienen bereitet, um damit die Fugen und Ritzen ihres Nestbehälters zu verstopfen. Es ist in Weingeist löslich. Das **Jungfernwachs** (*Cera virginĕa*) ist das Wachs aus jungen Bienenstöcken. Es hat eine schmutzigweisse oder gelblichweisse Farbe.

Das **gelbe oder rohe Wachs**, *Cera flava*, kommt in scheibenförmigen, verschieden runden und dicken Kuchen (Wachsböden) in den Handel, seine Farbe ist gelblich, gelb, graugelblich, gelbbraun. Bei letzterer Farbe ist die Waare zu verwerfen. Bei einer Temperatur bis zu 12° ist es wenig zähe, im Bruche trocken und körnig. Der Geruch ist lieblich honigartig. Es hat einen sehr schwachen balsamischen Geschmack und hängt sich beim Kauen nicht an die Zähne an. In der Wärme der Hand erweicht es. Spec. Gew. bei 15—17,5° C. ist gemeiniglich 0,960—0,970. Wachs aus jungen Bienenstöcken, sowie altes sehr ausgetrocknetes sind specifisch leichter und fand ich Zahlen wie 0,930, 0,937, 0,941. Schmelzpunkt 60° bis 63°. An feuchten und dumpfigen Orten schimmelt das Wachs.

Das **weisse Wachs**, *Cera alba*, wird durch Bleichung des gelben Wachses dargestellt. Entweder wird dieses in dünnen Schichten in Form von Bändern und Fäden unter öfterem Benetzen mit Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt (Rasenbleiche) oder künstlich durch Chlor gebleicht (Schnellbleiche) und kommt dann umgeschmolzen in Tafeln oder runden dünnen Scheiben in den Handel. Das weisse Wachs ist etwas durchscheinend, weiss, von einem eigenthümlichen schwachen Glanze und härter, auch etwas spec. schwerer als das gelbe.

Das spec. Gewicht des im Handel vorkommenden weissen Wachses bewegt sich im Allgemeinen zwischen 0,965 und 0,975 bei 15—17° C., jedoch habe ich auch gutes weisses Wachs zu 0,926, 0,960 und 0,963 gefunden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 65 und 70°. Das Wachs von 0,926 spec. Gew. hatte seinen Schmelzpunkt bei 69°. Ein mit Kalihypermanganat gebleichtes Wachs ohne Zusatz wog 0,9705.

Die Wachsbleicher machen nicht selten allerhand Zusätze, um ihre Arbeit zu fördern oder um dem Wachse eine stärkere Weisse zu geben. Solche Zusätze sind Weinstein, Alaun, Arsenik, Talg, vegetabilische Wachssubstanzen u. d. m. Wenn einige dieser Zusätze auch wieder durch Umschmelzen des Wachses mit Wasser entfernt werden, so bleiben andere, wenn auch nur in geringen Antheilen, darin zurück. Ein Gehalt bis zu 5 Proc. Talg ist im weissen Wachs gewöhnlich, oft auch mehr vorhanden, weil es die Brüchigkeit oder Bröcklichkeit, besonders des künstlich gebleichten Wachses, mindert. Durch diesen leidigen Zusatz wird das spec. Gew. des käuflichen weissen Wachses herabgedrückt, und man kann zufrieden sein, wenn es 0,960 erreicht, denn ich habe es bei

ganz guten Handelssorten auch zu 0,940—0,960, einmal sogar zu 0,926 gefunden. Dieses letztere enthielt 15,5 Proc. Talg, war aber im Uebrigen schön weiss und von guter Consistenz. Das weisse Wachs verhält sich zum gelben Wachs wie ranziges Fett zu frischem Fett. Seine Mischungen mit anderen Fetten disponiren stark zum Ranzigwerden. Wo es angeht, vermeide man daher seine Anwendung. Aus demselben Grunde hätte es auch gar nicht in die Pharmakopöe aufgenommen werden sollen. Besondere Arzneikräfte wohnen ihm dem gelben Wachs gegenüber nicht bei.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Bienenwachses.

Bienenwachs ist ein thierischer Fettstoff, löst sich leicht in Chloroform (10 bis 11 Th.) und Schwefelkohlenstoff und auch in ätherischen und fetten Oelen, es lässt sich überhaupt ohne Schwierigkeit mit anderen festen und flüssigen Fettstoffen des Thier- und Pflanzenreichs zusammenschmelzen und mischen. Weingeistfreier Aether löst nur die Hälfte des Gewichtes des Wachses auf, Benzin löst bei 15° C. höchstens 20 Proc. des Wachses. Das, was Benzin nicht löst, ist weisslich. Mit dünnen Lösungen des caustischen oder kohlensauren Kalis oder Natrons erhitzt lässt es sich nicht verseifen, es bildet sich auch dabei kein Glycerin. Mit concentrirter Kalilauge und weingeistigem Aetzkali wird es verseift. Wird Wachs zum Kochen erhitzt, so verdampft es. Der Dampf ist entzündlich. In Destillationsapparaten erhitzt geht Anfangs eine festwerdende, weissliche Substanz, Wachsbutter genannt, später ein flüssiges, mit Krystallblättchen untermengtes Oel über. Bei noch höherer Temperatur entwickeln sich die Produkte der trocknen Destillation ohne Akroleïnbildung. In kaltem Weingeist, sowie in Wasser ist das Wachs unlöslich. Siedender Weingeist löst gegen 20 Proc., beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung eine weisse krystallinische Substanz, Cerin, welche rein sich unzersetzt destilliren lässt und von BRODIE Cerotinsäure genannt worden ist. Sie schmilzt bei 78° und wird durch Kali verseift. Der in Weingeist ungelöst bleibende Rückstand ist Palmitinsäure-Myricyläther (oder Myricin), welcher sich aus einer heissen Lösung in Aether beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Er schmilzt bei 72°.

Aussereuropäische Bienenwachsarten.

Im Handel kommen Bienenwachssorten vor, die änwendbar sind, wenn ihre Farbe nicht zu dunkel ist, was aber gewöhnlich bei den aus Afrika und Amerika kommenden angetroffen wird. Das Aegyptische Wachs stammt von *Apis fasciāta*, das aus Isle de France und Madagascar kommende von *Apis unicŏlor*, das Andaquiewachs, Südamerikanische und Westindische von *Apis pallĭda*. Eine braune Afrikanische Sorte zeigte ein spec. Gew. von circa 0,970.

Pflanzenwachsarten.

Die im Handel häufig vorkommenden Pflanzenwachssorten kommen aus wärmeren Ländern. Das Japanische Wachs, *Cera Japonica*, ist gelblich weiss und brüchiger als das Bienenwachs. Es wird aus den Früchten von *Rhus succedanĕa* L. und der in China heimischen *Rhus Chinensis* MILL. gewonnen. Es ist ein Glycerid und besteht meist aus Palmitin (palmitinsaurem Glycerin), entwickelt daher beim Erhitzen Akroleïn. Die damit bereiteten Salben und Cerate werden schnell ranzig. Es ist in 3 Th. absolutem kochendem Weingeist völlig löslich. Es hat die Eigenthümlichkeit, beim Liegen an der Luft sich mit einem weissen Reife (Anfluge) zu bedecken. Spec. Gew. 0,990—1,010 Schmelzpunkt 42—50°, ich fand ihn zwischen 55 und 60°. Es ist unter allen Fettsubstanzen dem Bienenwachs äusserlich am ähnlichsten und nur von halb so hohem Preise. Das Chinesische Wachs ist ein thierisches Product; dieses kommt von *Coccus Pe-la* WESTWOOD oder *Coccus cerifĕrus*, welches Insekt

auf *Fraxinus Chinensis* ROXB. wohnt. Diese Wachsarten sind weisslich oder gelblich weiss und dem Bienenwachs sehr ähnlich. Aus Amerika bringt man Palm- oder Carnauba-Wachs von den Blättern der *Corÿpha cerifĕra* VIREY (*Copernicia cerifera* MARTIUS) und der Rinde von *Ceroxÿlon Andicŏla* HUMB. et BONPL. stammend, das Ocuba-Wachs aus den Früchten von *Myristĭca Ocŏba* H. et B., das Bicuhyba-Wachs von *Myristica officinalis* MART. Im Allgemeinen unterscheidet sich das Pflanzenwachs durch grössere Sprödigkeit, die meisten Sorten durch einen höheren Schmelzpunkt und ein grösseres spec. Gew. von unserem Bienenwachs.

Prüfung des Wachses.

Prüfung auf Verfälschungen des Bienenwachses. Gelbes und weisses Wachs unterliegen mannigfachen Verfälschungen. Die erste und häufigste ist bei gelbem Wachs Wasser. Beim Einkauf durchbricht man den Wachsboden. Ist dem Wachs Wasser untermischt, so ist der Bruch weit rauher, mit grösseren oder kleineren glänzenden, unter der Lupe leicht zu erkennenden Vertiefungen besprengt. Beim Kneten mit den Fingern tritt Feuchtigkeit hervor. Man schmilzt circa 10 Gm. des Wachses in einem Probircylinder und lässt 1 Stunde in der Wärme des Wasserbades stehen. Das Wasser setzt sich am Grunde des geschmolzenen Wachses ab, während eine natürliche Feuchtigkeit des Wachses mit diesem auch verbunden bleibt.

Eine gute vorberathende Prüfung des Wachses besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes, denn viele der bis jetzt bekannten Verfälschungsmittel machen das Eigengewicht des Wachses entweder grösser, wie Japanisches Wachs, Stearinsäure, Wasser, anorganische Stoffe, oder geringer, wie Paraffin, Talg. Es kommt nur darauf an, die Eigenschwere des gelben wie des weissen Wachses in bestimmte Grenzen zu verlegen. Für gelbes Wachs ergiebt sich in der Praxis der Spielraum von 0,940—0,970, für weisses Wachs in einigem Widerspruch mit der Angabe der Pharmakopöe ebenfalls 0,940—0,970. Die Wägung geschieht in folgender Weise. Man nimmt zwei Bruchstücke oder durch Schmelzung und Erkalten in einem Metallschälchen dargestellte kleine Böden, giebt sie in ein Becherglas, welches eine Mischung aus 1 Th. Weingeist und 2 Th. destill. Wasser enthält und mischt dann unter Umrühren noch soviel Wasser nach und nach hinzu, bis sich die Wachsstücke in der sanft bewegten Flüssigkeit mehrere Augenblicke in einiger Distanz vom Niveau der Flüssigkeit schwimmend erhalten. Sollte eines der Wachsstücke leichter als das andere sein, so beseitigt man es, auch muss man Luftblasen, welche etwa an dem Wachse hängen, durch Wischen mit dem Finger beseitigen. Die weingeistige Flüssigkeit wird nun auf das specifische Gewicht geprüft. Geht die Zahl desselben nach beiden Seiten über die oben angegebenen Grenzen hinaus, so ist bei geringer Differenz eine Verfälschung wahrscheinlich, bei grösserer Differenz aber sicher. Ist das spec. Gew. mehr denn 0,970, so kann die Verfälschung bestehen in Schwerspath, Ziegelmehl, Schwefel, Wasser, Erbsenmehl, Japanischem Wachs, Stearinsäure.*) Im entgegengesetzten Falle besteht sie in Paraffin oder Rindertalg. Da die specielle Prüfung immer umständlich ist, so ist die vorstehende eine Präliminar-Prüfung, welche die Nothwendigkeit einer speciellen Prüfung bestimmt.

Ein mit Paraffin verfälschtes Wachs, wenn das Paraffin mehr als 10 Proc.

---

*) Es klingt etwas paradox, dass die specifisch leichtere Stearinsäure (Stearin des Handels) dem Wachs zugemischt specifisch schwerer mache. Das Experiment erweist diese Thatsache. Gleiche Theile Stearin von 0,935 und weisses Wachs von 0,960 spec. Gew. ergaben eine Mischung von 0,973 spec. Gew. Wird das spec. Gew. eines Wachses höher gefunden, so ist dennoch die Prüfung auf Stearin unerlässlich.

beträgt, fühlt sich beim Kneten seifig oder glatt oder schlüpferig an und der Schnittfläche fehlt die eigenthümliche kreidige Trübung, sie ist vielmehr glatt und selbst oft glänzend. Ein paraffinhaltiges Wachs ist endlich nicht oder kaum klebend beim Kneten zwischen den Fingern. Zur Bestimmung des Paraffins befolge man folgendes Verfahren: Es werden circa 2 Gm. des fraglichen Wachses in einem fingerweiten Probircylinder geschmolzen, dann eine Lösung von circa 1,5 Gm. Kalihydrat in 4—5 Gm. destill. Wasser dazugesetzt und unter Schütteln eine bis 1½ Minuten lang in gelinde Kochung versetzt. Durch vorsichtiges Schütteln entsteht gewöhnlich eine gleichmässige, wenn auch nicht ganz klare Mischung. Ist diese bis nahe zum Erstarren des Wachses abgekühlt, so mischt man unter Schütteln, anfangs in sehr kleinen Portionen, Petroläther bis circa zu 6—8 Gm. hinzu, so dass die Fettsubstanz damit sich gehörig durchmischt und schüttelt nun kräftig, nachdem die Oeffnung des Cylinders mit dem Finger geschlossen ist, durcheinander. Es entsteht eine Emulsion, aus welcher sich aber der Petroläther nicht abscheidet. Dies letztere nun zu bewirken, setzt man einen Ueberschuss einer wässrigen Bleizuckerlösung hinzu, welche man entweder durch Schütteln mit dem Cylinderinhalte mischt oder mit Hilfe eines Glasstabes, je nachdem es die Consistenz der Wachsmischung erfordert. Das gelblich-bräunliche Gemisch wird gewöhnlich nach hinreichendem Zusatz der Bleizuckerlösung weiss erscheinen. Ein Ueberschuss des Bleisalzes ist ohne Bedeutung. Jetzt scheidet sich der Petroläther in der Ruhe scharf ab und enthält zugleich das Paraffin zum Theil gelöst. Nach dem Absetzen giesst man die Petrolätherlösung durch ein Trichterchen, dessen Ausflussöffnung mit einem lockeren Baumwollenbäuschchen geschlossen ist, in ein Kölbchen oder tarirtes Bechergläschen oder einen hohen tarirten Porcellantiegel ab, und giesst dann auf den Rückstand wiederum Petroläther und durchschüttelt beide, lässt absetzen und decanthirt. Dies muss noch einige Male wiederholt werden, bis ein Tropfen der Petrolätherlösung aufhört, auf Papier einen Fettfleck zu hinterlassen. Letztere Lösung lässt man anfangs an einem gelind warmen Orte, zuletzt in der vollen Wasserbadwärme abdunsten. Aus einem Kölbchen lässt sich der Petroläther abdestilliren. Flache Schalen sind hier nicht anwendbar, denn fetthaltige Benzin- und Petrolätherlösungen ziehen sich in der Wärme über den Rand der Schale und führen Verlust herbei.

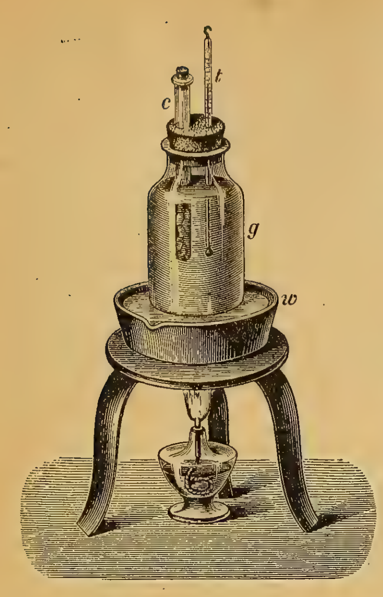
Reines gelbes Wachs giebt bei dem angegebenen Verfahren 14—16 Proc. Lösliches an den Petroläther ab, im Mittel 15 Proc. Der Rückstand aus der verdampften Petrolätherlösung ist gewöhnlich weiss und leicht als Paraffin zu erkennen. Das Zumischen des Petroläthers zu der noch etwas warmen Mischung von Wachs und Lauge bezweckt eine Durchdringung der Masse mit Petroläther, obgleich von diesem anfangs etwas stärker verdampft. Will man in Stelle des Petroläthers Benzin verwenden, so hat man zu beachten, dass kaltes Benzin aus gelbem Wachs durchschnittlich 20 Proc. löst.

Die fernere Prüfung des Wachses besteht in der völligen Löslichkeit desselben in Chloroform. Man löst 0,4—0,5 Gm. des Wachses in 3—4 CC. Chloroform, nöthigen Falles unter gelindem Erwärmen. Mit Honig genetzte Schlämmkreide, Thon, Ocher, Erbsenmehl, Stärke, Schwefel, Ziegelmehl, Bleiglätte, Bleiweiss, Schwerspath, Gyps (auch Wasser) bleiben ungelöst. Man lässt erkalten. Zeigt sich dann die Lösung trübe, so ist möglicher Weise ein Harz gegenwärtig. Haben sich dagegen kleine durchsichtige Körnchen an die Glaswandung angesetzt und ist die Lösung trübe oder milchig, so kann man auf Südamerikanisches Pflanzenwachs schliessen. Hat sich ein Bodensatz gebildet, so decanthirt man die Lösung, wäscht den Bodensatz zuerst mit Chloroform, dann mit Weingeist nach und prüft ihn mit Lupe, Mi-

kroskop und chemisch. Von der klaren Chloroformlösung schüttelt man ungefähr 1—1,5 Gramm mit 12—15 Gm. Kalkwasser plötzlich durcheinander. Bei Gegenwart von Stearinsäure bildet sich in der Mischung eine Kalkseife in körnigen oder dentritischen Verästlungen, während sich die wachshaltige Chloroformlösung in Gestalt einer weissen emulsionsähnlichen Flüssigkeit scharf abscheidet. Harz, weisses Pech, Kolophon machen das Wachs zäher und specifisch schwerer. Man kocht eine Probe des Wachses mit einer 15fachen Menge einer Mischung aus 1 Th. Wasser und 2 Th. 90procent. Weingeist, lässt völlig erkalten, giesst klar ab oder filtrirt, wenn die Flüssigkeit trübe ist, und vermischt das Filtrat mit gleichviel Wasser. Bei Gegenwart von Harz wird die Mischung milchig trübe. Harz lässt sich mit jenem verdünnten Weingeist vollständig unter Erwärmen und Schütteln ausziehen. Stearinsäure und Wachs werden davon nicht berührt. Wird dann das vom Harze befreite Wachs mit 30proc. Weingeist unter allmähligem Zusatz von kohlensaurem Ammon gekocht, so zieht diese Flüssigkeit alle Stearinsäure aus dem Wachs. Man lässt erkalten und setzt der abgegossenen Flüssigkeit Salzsäure zu. Es scheidet sich dann die Stearinsäure aus, welche sich an der Oberfläche sammelt und die Flüssigkeit klar lässt.

Japanisches Wachs liegt sicher vor, wenn das im Uebrigen im Chloroform klar lösliche Wachs specifisch schwerer als 0,980 ist. Man erkennt es sehr leicht, wenn man in einem Probirgläschen 0,5 Gm. Borax in 6—8 CC. destill. Wasser löst und darin 0,3—0,4 Gm. Wachs unter bisweiligem Schütteln zerkocht. Das milchig trübe Gemisch scheidet sich in der Ruhe allmälig in eine klare (bei gelbem Wachs eine klare gelbliche) Flüssigkeit und oberhalb schwimmendes erstarrtes Wachs. Bei Gegenwart jenes Pflanzenwachses bleibt das Ganze milchig und nach dem Maasse der Verfälschung dickflüssig oder gallertartig und starr. Eine zweite Prüfung ist, wenn weisses Wachs vorliegt, ungefähr 3 Grm. des Wachses in einem Reagirglase zu schmelzen, dazu das 3fache Volum reiner offic. Salpetersäure und circa 6 Decigrm. Kupferschnitzel zu geben, gut umzuschütteln und sanft bis zum Wiederschmelzen des etwa erstarrten Wachses anzuwärmen. Reines weisses Wachs hält sich ungefärbt, eine schmutzig weisse Flüssigkeit bildend, das mit Japanischem Pflanzenwachse gemischte nimmt aber eine bräunlich gelbe oder gelbliche, das mit Südamerikanischem verfälschte eine gelbe Farbe an. Weisses Wachs enthält circa 5 Proc. Talg, welches die Bleicher zumischen, um dem Wachse Geschmeidigkeit zu geben. Wird mit Talg verfälschtes Wachs in einem metallenen Löffel geschmolzen und erhitzt, so entwickelt sich der üble Akroleïngeruch. Tränkt man einen baumwollenen Docht mit dem geschmolzenen Wachse, zündet ihn an und bläst die Flamme dann aus, so stösst der glimmende Docht einen übelriechenden Dampf aus, wie wenn man ein Talglicht ausbläst.

Die Pharmakopöe schreibt vor, dass der Schmelzpunkt des weissen Wachses nicht unter 63—64° C. liegen darf. Diese Forderung hat nur Beziehung zu einer Verfälschung mit einem Paraffin von niedrigem Schmelzpunkte. Ein reines weisses Wachs mit 5—6 Proc. Talggehalt schmilzt bei circa 69°, mit 10 Proc. bei circa 66°. Ein Gehalt von 10 Proc. Talg grenzt schon an eine Verfälschung. Talg bis zu 13 Proc. wird durch den Schmelzpunkt von 63° also nicht erkannt. Ein Gemisch aus gleichen Th. guten weissen Wachses und Japanischen Wachses zeigt einen Schmelzpunkt von 63—64°, ein Gemisch aus gleichen Th. weissen Wachses und Stearinsäure einen Schmelzpunkt von 64—65°. Da ferner der Verfälscher ein Paraffin mit einem Schmelzpunkte von 50—65° nehmen wird, so hat die Bestimmung des Schmelzpunktes genau genommen keinen rechten Werth. Man ist sehr im Irrthum, wenn man glaubt, dass der



Schmelzpunkt eines Gemisches aus zwei Substanzen von verschiedenen Schmelzpunkten sich in dem entsprechenden Mittel zeigen werde. Bei Wachs ist er immer höher als die Berechnung erwarten lässt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes extemporirt man folgende Vorrichtung. Ein Cylinderglas (*g*) mit circa 4 Ctm. weiter Oeffnung und gleichmässig dickem Boden, bis an den Hals mit lauwarmem Wasser gefüllt, stellt man auf ein Stück Drahtnetz in ein Wasserbad (*w*) und setzt einen Kork mit 2 Durchbohrungen, versehen mit einem Reagircylinder (*c*) und einem Thermometer (*t*), locker auf. Nachdem man in den Reagircylinder 2—3 Gm. Wachs in länglichen Stücken eingetragen und ihn mit einem Kork locker geschlossen hat, erhitzt man das Wasserbad und beobachtet die Temperatur. Der Schmelzpunkt ist dann anzunehmen, wenn circa ein Drittel des Wachses flüssig geworden ist.

Einkauf und Aufbewahrung

Am besten fährt man, wenn man das Wachs von Bienenzüchtern bezieht. Man achte darauf, dass der untere Theil der Wachsböden nicht dicke Schichten von Unreinigkeiten bilde. Gut ist es, jeden Wachsboden vor dem Ankauf zu durchbrechen, um sich von der gleichmässigen Beschaffenheit im Innern zu überzeugen. Beim Aufbewahren verliert das gelbe Wachs durch Austrocknen 4—8 Proc. an Gewicht. Man bewahrt es in hölzernen Kästen auf der Materialkammer; im Keller pflegt es zu schimmeln.

Anwendung.

Das Wachs dient wie andere milde Fette als einhüllendes reizlinderndes Mittel in Ruhren und Diarrhöen. Man giebt es in Emulsion (wozu nicht weisses, sondern gelbes genommen wird, welches trotz seiner gelben Farbe eine weisse Emulsion liefert). Der aus dem geschmolzenen Wachse aufsteigende Dampf soll Lungensüchtigen Erleichterung verschaffen. Aeusserlich findet das Wachs in Salben und Pflastern gewöhnlich als Consistenzmittel Anwendung. Ferner ist es ein Material zur Bereitung des Wachspapiers, welches wohl jetzt durch Paraffinpapier gänzlich verdrängt ist, und für viele andere bekannte technische Zwecke.

Ceratum Aeruginis.

Grünes Wachs. Grünspancerat.

Ceră̆tum Aerugĭnis. Ceratum virĭde. Emplastrum virĭde.

Emplâtre d'acetate de cuivre. Cire verte.

Nimm: Gelbes Wachs zwölf (12) Theile, Fichtenharz sechs (6) Theile, Terpenthin vier (4) Theile.

Nach dem Schmelzen bei gelinder Wärme und dem Coliren mische man ihnen sorgfältig hinzu höchst fein gepulverten Grünspan einen (1) Theil. Die halb erkaltete Masse werde in Papierkapseln ausgegossen. Es sei von dunkelgrüner Farbe.

Es ist das Coliren geschmolzener Ceratmassen eine schmierige und unangenehme Arbeit. Daher ist es gerathen, die ersten drei Substanzen alsbald von der Reinheit zu verwenden, welche ein Coliren überflüssig macht. Da dem Grünspanpulver Luft adhärirt, so bedeckt sich die Oberfläche der in eine Papier- oder Weissblechkapsel ausgegossenen Masse mit Luftblasen, welche man an der noch halbflüssigen Masse durch Annäherung einer glühenden Kohle, wie unter *Ceratum Resīnae Pini* näher angegeben ist, beseitigt.

Dieses Cerat hält sich gut, nur wird es nach einem halbjährigen Liegen sehr spröde. Man halte daher keinen zu grossen Vorrath davon. Vermehrt man in der Vorschrift das Wachs um 2 Th. und mindert den Terpenthin um 1 Th., setzt dafür aber 2 Th. Ricinusöl hinzu, so bleibt das Cerat weit länger geschmeidig.

Das Grünspancerat ist ein beliebtes Mittel gegen Hühneraugen. Mitunter tränkt man damit Papier, welches zum Offenhalten von Fontanellwunden gebraucht wird. Meist verwenden die Landleute das grüne Wachs mit Miniumcerat zum Färben ihrer Ernte-Embleme.

Ceratum Cetacei.

Walrathcerat. Walrathpflaster. Milchverzehrungspflaster. Ceratum Cetacei. Emplastrum Spermătis Ceti. Cerātum labiāle album. *Cérat de blanc de balaine. Onguent blanc. Spermaceti cerate.*

Nimm: Weisses Wachs und Walrath, von jedem zwei (2) Theile, Mandelöl drei (3) Theile.

Nach dem Schmelzen in gelinder Wärme werden sie in Papierkapseln ausgegossen und nach dem Erkalten zerschnitten. Es soll weiss und nicht ranzig sein.

Das Walrathcerat muss weiss und soll auch nicht ranzig sein. Da aber, wie unter *Cera* schon erwähnt ist, das weisse Wachs die mit ihm gemischten Fettstoffe besonders disponirt ranzig zu werden, so ist es leicht erklärlich, warum auch das Walrathcerat nur kurze Zeit von ranzigem Geruche frei bleibt. Aus diesem Grunde bereite man nur geringe Mengen, welche im Winter auf 8, im Sommer auf 4 Wochen ausreichen. In einer Mischung aus gleichen Th. Glycerin und rectificirtem Weingeist bewahrt, soll es nicht ranzig werden. Folgende Mischung hat eine gleiche Consistenz und nur geringe Neigung zum Ranzigwerden. Nimm Cacaoöl, reines Paraffin und Walrath, von jedem 15 Theile, Schweinefett 2 Th. (im Winter 3 Th.). Mit Rücksicht auf das Publikum, welches an das weisse Cerat gewöhnt ist und ein mit gelbem Wachs bereitetes Cerat nicht für das richtige und gute ansehen würde, hat man in der Vorschrift der Pharmakopöe das weisse Wachs beibehalten. Eine starke Forderung ist aber, dass das Gemisch nicht ranzig sein soll.

Aerzte verschreiben dieses Cerat nicht und nur Hebeammen und Wöchnerinnen benutzen es zur Zertheilung der Milch in den Brüsten. Daher heisst es auch Milchverzehrungspflaster.

Ceratum Cetacei rubrum.

Rothe Lippenpomade. Cerătum Cetacĕi rubrum. Ceratum labiāle rubrum. *Cerat labiale. Pommade pour les lèvres. Lipsalve.*

Nimm: Mandelöl neunzig (90) Theile, Alkannawurzel vier (4) Theile. Digerire, bis sie eine angenehme Farbe angenommen haben, colire und füge hinzu: sechzig (60) Theile weisses Wachs und zehn (10) Theile Walrath. Nach der Schmelzung in einem passenden Gefässe mische hinzu Bergamottöl und Citronenöl, von jedem einen (1) Theil und giesse in Papierkapseln aus.

Sie sei roth und nicht ranzig.

Obgleich ich nun schon seit 20 Jahren in den Commentaren zu den Pharmakopöen und in anderen Fachschriften die Verwendung des weissen Wachses, als eines von Hause aus ranciden Körpers bekämpft habe, so vermochten sich die Verfasser der Pharmakopöe nicht von dem alten Usus zu trennen, das weisse Wachs als ein besonders schönes Consistenzmittel in eine rothgefärbte Mischung hineinzubringen, wo das unveränderte, milde, nicht zur Rancidität neigende gelbe Wachs einerseits denselben Zweck erfüllt, andererseits an der Farbe der Mischung keinen ersichtlichen Schaden verursacht. Man kann sich von Gewissensbissen sicher frei halten, wenn man statt des weissen Wachses gelbes nimmt. Letzteres macht überdies die Consistenz der Mischung für den Zweck als Lippenpomade noch geeigneter.

Die Vorschrift giebt Alkannawurzel an, es soll also die ganze Wurzel mit dem Holzkörper, der keinen Farbstoff abgiebt und nur Fettmasse aufsaugt und zurückhält, genommen werden. Es ist praktischer, statt 4 Th. der Wurzel 1 Th. der Rinde zu verwenden. Der Alkanna ist kein Heilwerth beigelegt, sondern sie dient nur als Färbesubstanz, welche allein in der Rinde der Wurzel enthalten ist. Das Cerat wird in Blechcisten in 1 Ctm. dicker Schicht ausgegossen und nach dem Erkalten in Quadrate getheilt. Es ist dies Cerat nur Handverkaufsartikel, welchen man elegant in 4eckigen, 1 Ctm. dicken und 2,5 Ctm. langen Stücken, in Stanniol gehüllt, abzugeben pflegt.

Ceratum Myristicae.

Muskatbalsam. Cerătum Myristĭcae. Balsămum Nucistae. *Baume de muscade.*

Nimm: Gelbes Wachs einen (1) Theil, Provenceröl zwei (2) Theile und Muskatnussöl sechs (6) Theile.

Sie werden geschmolzen und in Papierkapseln ausgegossen. Der Muskatbalsam soll von pomeranzengelber Farbe und aromatischem Geruche sein.

Diese Vorschrift ist aus der Preussischen Pharmakopöe herübergenommen worden, denn nach altem Gebrauch und nach den anderen Pharmakopöen Deutschlands verstand man unter *Balsamum Nucistae* oder Muskatbalsam das *Oleum Nucistae*, *Oleum Myristicae*.

Das Zusammenschmelzen jener Fettsubstanzen geschieht bei sehr gelinder Wärme, am sichersten im Wasserbade. Da das Muskatnussöl Unreinigkeiten beigemengt enthält, so colirt man die geschmolzene warme Flüssigkeit durch dünne, lose gewebte Leinwand, oder man giesst die Flüssigkeit klar in die Papierkapsel ab, das Letzte derselben am Boden des Schmelzgefässes befindliche aber giesst man behutsam in eine der Ecken der Papierkapsel. Nach dem Erkalten schneidet man diesen Theil mit den Unreinigkeiten ab, um ihn zu den Fettmassen zu thun, welche man zu der Bereitung des *Ungt. Pediculorum* zu sammeln pflegt. Der Muskatbalsam wird in porcellanenen oder gläsernen Gefässen aufbewahrt und in Wachspapier gehüllt dispensirt. Im kalten Winter kann man den Muskatbalsam statt in Papierkapseln in Blechkapseln ausgiessen. Zeigt die Oberfläche der Tafeln warzige Unebenheiten, so muss man etwas ($^1/_{10}$) Paraffin zusetzen, schmelzen und nochmals ausgiessen.

Der Muskatbalsam bildet pomeranzengelbe, 5—7 Millimeter dicke, quadratische Stücke. Der Geruch ist angenehm muskatnussartig. Man bewahrt ihn in porcellanenen oder weissblechenen Gefässen. Er wird erwärmt und allein oder in Salbenmischungen als Aromaticum zum Einreiben auf den Leib kleiner Kinder gebraucht.

Ceratum Resinae Pini.

Gelbes Cerat. Gelbes Wachspflaster. Harzcerat.
Cerātum Resīnae Pini. Ceratum Picis. Ceratum Resīnae Burgundicae. Ceratum s. Emplastrum citrīnum. *Cérat de résine. Cerate of resin.*

Nimm: Gelbes Wachs vier (4) Theile, Fichtenharz zwei (2) Theile, Talg und Terpenthin, von jedem einen (1) Theil.

Geschmolzen werden sie in Papierkapseln ausgegossen.

Es sei zähe und von gelber Farbe.

Die Schmelzung kann im Wasserbade und das Coliren durch ein Stück Gaze geschehen, nachdem man in der Mischung die unreinen Stoffe hat absetzen lassen.

Haben sich nach dem Ausgiessen in die Papierkapseln (im Winter können auch Blechkapseln hierzu verwendet werden) auf der Oberfläche Gruppen von Luftbläschen angesammelt, so nimmt man eine glühende Kohle und hält dieselbe in geringer Entfernung darüber. Durch die Hitze der Kohle werden diese Bläschen zersprengt.

Das Harzcerat bildet wachsgelbe, zwischen den Fingern weich und klebrig werdende Tafeln. Es wird als Heilpflaster und in der Stosskammer zum Verkleben schadhafter Pulversiebe ex tempore gebraucht. Mit Curcuma unter Beihilfe von etwas Wasser gefärbt und in Stangen gerollt giebt es das Baumwachs der Gärtner.

Cerussa.

Bleiweiss. Plumbum carbonĭcum s. hydrĭco-carbonicum s. subcarbonĭcum. *Souscarbonate de plomb. Céruse blanche. Blanc de plomb. Subcarbonate of lead. Cerusse. White-lead.*

Eine zum Theil einem Pulver ähnliche, schwere, sehr weisse, die Finger beschmutzende Masse, welche in Wasser nicht, wohl aber in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen gänzlich löslich ist.

Eine daraus mit verdünnter Essigsäure hergestellte Lösung werde durch Schwefelwasserstoffwasser mit brauner Farbe gefällt, das Filtrat darf aber durch kohlensaures Natron nicht getrübt werden.

Man bewahre das Bleiweiss vorsichtig auf.

Geschichtlich.

Schon die alten Griechen und Griechinnen bedienten sich des Bleiweisses als Schminke. Sie nannten es ψιμύθιον oder ψίμυθος (psimythion oder psimȳthos), die Römer *cerussa*, Schminke. Die von Rhodos kommende *cerussa* galt als die beste.

Bestandtheile des Bleiweisses.

Bleiweiss, ein chemisches Product, ist ein empirischer Name für basisch kohlensaures Bleioxyd oder Bleisubcarbonat, eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd (PbO, CO^2) mit Bleioxydhydrat (PbO, HO) und gewöhnlich die Verbindung von 2 Aeq. Bleicarbonat mit 1 Aeq. Bleioxydhydrat $= 2\,(PbO, CO^2) + PbO, HO$, oder nach Ansicht der modernen Chemie:

$$\underset{\text{Bleicarbonat}}{2\left(\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\Big\}O_2\right)} + \underset{\text{Bleihydrat}}{Pb''\Big\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}$$

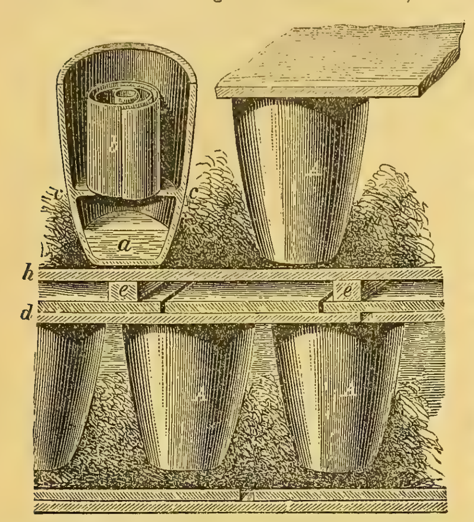
Es existiren noch basischere Verbindungen z. B. 3 Aeq. Bleicarbonat mit 2 Aeq. Bleioxydhydrat. Diese Verbindungen unterscheiden sich aber von der ersteren, welche sich gegen Curcumapapier indifferent verhält, durch alkalische Reaction. Durch Fällen einer Bleiacetat- oder Bleinitratlösung mit einem neutralen Alkalicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Ammonsesquicarbonat resultirt ein weisser Niederschlag, welcher aus neutralem Bleicarbonat (PbO, CO^2) besteht. Dieses Carbonat war vor Zeiten officinell, ist aber jetzt ganz von den Aerzten verlassen. Daher versteht man in der Praxis unter Bleicarbonat oder kohlensaurem Blei das Bleisubcarbonat. In der Natur findet man in geringen Mengen neutrales Bleicarbonat als Weissbleierz, Cerussit, Plumbocalcit.

Handelssorten des Bleiweisses.

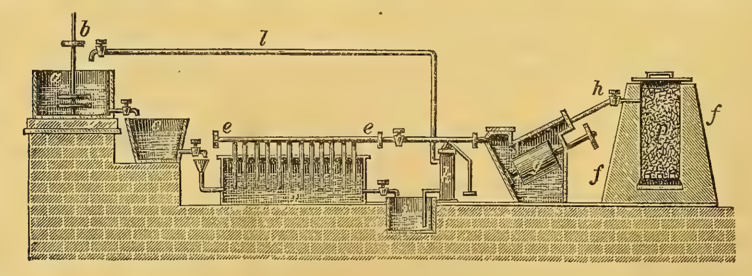
In den Handel kommen verschiedene Sorten Bleiweiss, von welchen jedoch nur das sogenannte Cerussa-Oxyd (*Cerussa alba oxydata*, *Cerussa alba pura*) oder die Sorte 00 für den pharmaceutischen Bedarf verwendbar ist. Die folgenden geringeren Sorten sind Mischungen von Bleiweiss mit gemahlenem Schwerspath (Barytsulfat) oder sogar mit Schlämmkreide. Kremser Weiss ist ein reines Bleiweiss mit Leimwasser in Tafeln geformt, Perlweiss ein solches mit Indigo bläulich nuancirt. Diese Farben und die schlechteren Bleiweisse sind nur als Farbmaterial verwendbar.

Darstellung des Bleiweisses.

Die Darstellung des Bleiweisses geschieht fabrikmässig. Man unterscheidet drei verschiedene Darstellungsmethoden, nämlich die Holländische, Französische und Englische, welche auf der Erzeugung von Bleisubacetat oder basisch-essigsaurem Bleioxyd und in der Zersetzung desselben durch Kohlensäure beruhen. Die sogenannte Holländische Methode ist die älteste. Nach derselben werden 1 bis 3 Millimeter dicke Bleiplatten von rauher Oberfläche (um die Oxydation zu erleichtern) bei 40 bis 60° C. der Einwirkung von feuchter Luft, Kohlensäure und Essigsäuredämpfen ausgesetzt. Die Behälter, in welchen dies geschieht sind viereckige gemauerte Kammern, Loogen oder Mistbäder genannt. In diesen werden die thönernen, innen glasirten Calcinirtöpfe (*A*), mit Essig (*a*) und den spiralförmig aufgewundenen Bleiplatten (*b*) versehen, untergebracht. Die Töpfe haben Zapfen (*cc*), auf welche man die Bleiplatten aufstellt. Man bedeckt den Boden der Loogen mit einer festgestampften Schicht Pferdedünger (oder Gerberlohe), stellt darauf eine Schicht Calcinirtöpfe, bedeckt diese mit einigen Lagen Bleiplatten (*dd*), darüber Querhölzer (*e*) und diese noch mit einer Bretterlage (*h*), auf welche wieder eine feste Schicht Pferdedünger gebracht wird, um darauf in derselben Ordnung Töpfe, Bleiplatten, Querhölzer, Bretter, Dünger weiter zu schichten. Eine Looge kann 4—8000 Töpfe aufnehmen. Nachdem die Loogen mit Brettern umsetzt sind, tritt die Gährung des Pferdedüngers ein, durch welche die nöthige Wärme und Kohlensäure erzeugt wird. In einigen Fabriken kommt man mit künstlicher Wärme zu Hülfe. Nach ungefähr einem Monat sind die Bleiplatten mit einem dicken Bleiweissüberzuge bedeckt. Mitunter sind sie durch ihre ganze Masse in Bleiweiss verwandelt, so dass sie ohne weitere Bearbeitung als Schieferweiss in den Handel gebracht werden. Die Trennung des Bleiweisses von unverändertem Blei geschieht entweder durch Klopfen oder mittelst geriefter Bronzewalzen, zwischen welche hindurch man die Platten gehen lässt. Durch eine Beutelvorrichtung wird das Bleiweiss von den Bleistücken gesondert. Angefeuchtet wird es noch feiner gemahlen, zu einem feinen Brei gemacht, endlich in unglasirte conische Töpfe gefüllt und ausgetrocknet. Man versetzt den Bleiweissbrei auch wohl mit Mimosengummi oder Dextrin, um das Bleiweiss dichter zu machen (Kremserweiss), oder mit Indigo, Berlinerblau etc., um es weisser erscheinen zu lassen (Perlweiss).



Französische Methode. Es wird eine conc. Bleisubacetatlösung durch Auflösen von Bleioxyd (Bleiglätte) in Essig dargestellt. Dies geschieht in der Kufe *a*, welche mit einem Rührer *b* versehen ist. Aus der Kufe *a* wird die Bleilösung in das Reservoir *c* von verzinntem Kupfer abgelassen. Hier setzen sich aus der basischen Bleilösung die unlöslichen Beimischungen, wie Chlorblei, Chlorsilber, metallisches Blei etc. ab. Aus *c* fliesst die klare Bleilösung in das Bassin *d*



welches mit einem dicht schliessenden Deckel versehen ist. In letzteren sind gegen 800 Röhren fest eingelöthet, welche in die Bleilösung hineinreichen und über dem Deckel mittelst Zweigröhren mit der gemeinsamen Hauptröhre *e* in Verbindung stehen. Diese Röhren dienen dazu, Kohlensäuregas in die basisch-essigsaure Bleilösung zu leiten. Die Kohlensäure wird entweder aus Kreide mittelst Salzsäure oder dadurch hergestellt, dass man in einem kleinen mit einem Deckel versehenen Kalkofen *f* Kalkstein (kohlensaure Kalkerde) mit Coaks brennt. Die Kohlensäure wird durch eine hydraulische Schnecke *g* mittelst des Rohrs *h* aufgesaugt und dann in das Hauptrohr *e* und aus diesem durch die 800 kleinen Röhren in die Bleilösung (in *d*) gedrückt. Nachdem das Bleiweiss sich abgesetzt hat, lässt man die klare darüberstehende Flüssigkeit, aus neutralem essigsauren Bleioxyd bestehend, in das Reservoir *i* ab, von wo man sie mittelst des Pumpwerkes durch die Röhre *l* in die Kufe *a* zurückbringt, um darin durch Zusatz frischer Mengen Bleioxyd eine conc. basisch-essigsaure Bleioxydlösung herzustellen. Das in *d* befindliche Bleiweiss wird ausgewaschen, in Formen gedrückt und ausgetrocknet. Das französische Bleiweiss deckt als Farbe nicht so gut, wovon seine krystallinische Beschaffenheit die Ursache ist.

Abgekürzt ist diese Bleiweissdarstellung in der Englischen Methode. Nach dieser wird präp. Bleiglätte mit 1 bis 2 Proc. Bleizucker und Wasser zu einem Brei angerührt und, indem man Kohlensäure darüber streichen lässt, unausgesetzt umgerührt. Man bringt nämlich den Bleioxydbrei in Fässer, welche sich langsam um eine hohle Axe drehen, durch welche Axe Kohlensäure in die Fässer geleitet oder vielmehr gedrückt wird.

Eigenschaften des Bleiweisses.

Ein gutes Bleiweiss ist weiss, in Wasser unlöslich, löslich aber unter Aufbrausen in verdünnter Salpetersäure und auch löslich in Aetzkali- und Aetznatronlösung. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zersetzen es unter Bildung von Schwefelblei. Schwach geglüht verliert es seine Kohlensäure und Wasser und wird zu Bleioxyd. An der Luft geglüht nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige (Pariserroth). Spec. Gew. 5,5 bis 6,4. Das specifisch schwerere Subcarbonat ist auch das basischere. Es ist giftig wie alle anderen Bleipräparate. Selbst das Einathmen des Bleiweissstaubes kann gefährliche Folgen haben.

Das Bleiweiss ist, wie oben erwähnt wurde, eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, welche jedoch etwas essigsaures Bleioxyd enthält. Der Essigsäuregehalt beträgt kaum 1 Proc., der Gehalt an Hydratwasser 1 bis 3 Proc., an Kohlensäure 10 bis 15 Proc. Aus den Materialien, woraus das Bleiweiss hergestellt wird, enthält es etwas Chlorblei, schwefelsaures Blei, Schwefelblei, metallisches Blei. Den meisten guten Bleiweisssorten kann die Formel $2(PbO, CO^2) + PbO, HO$ zugetheilt werden. Das Französische enthält mehr kohlensaures Blei und ist krystallinisch. Es deckt daher als Farbe weniger wie das Holländische.

Prüfung des Bleiweisses.

Bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure darf es keinen oder kaum Spuren eines unlöslichen Rückstands hinterlassen. Ein solcher kann enthalten: schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde (Gyps), schwefelsaure Baryterde (Schwerspath). Ist es in überschüssiger Aetzkalilauge gleichfalls nicht ganz auflöslich, so kann es kohlensaure Kalkerde (Kreide), Knochenerde, Schwerspath enthalten. Fällt man aus der salpetersauren Lösung das Blei mit Schwefelammonium, filtrirt und versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, so würde eine weisse Fällung besonders auf Kreide oder Zinkoxyd hinweisen. Enthält das Bleiweiss zu viel basisch-essigsaures Bleioxyd, so wird es beim Erhitzen in einem Probirgläschen geschwärzt.

Aufbewahrung und Pulverung.

Das Bleiweiss wird neben anderen metallischen Giften der Tabula *C* aufbewahrt. Das Pulvern geschieht unter Reiben im bedeckten Mörser und das

Sieben in bedecktem Siebe. Der Arbeiter bindet sich vor Mund und Nase ein feuchtes Tuch. Wenn es angeht, nimmt man diese Operation im Freien vor. Mörser und Sieb müssen hierauf mit vielem Wasser gewaschen, und geschah die Pulverung in der Stosskammer, so muss auch diese von Grund aus gereinigt werden.

Anwendung des Bleiweisses.

Das Bleiweiss wird nur äusserlich als Exsiccans angewendet. Im Handverkauf wird es ohne Gegenbescheinigung dispensirt, jedoch ist es die Pflicht des Apothekers sich nach der Anwendung des Bleiweisses zu erkundigen, um möglichen Schaden abzuwenden. Es wird von den Leuten zum Einstreuen auf wunde Hautflächen, zu trocknen Umschlägen bei rosenartigen Entzündungen etc. gebraucht. Für alle diese Zwecke wäre es besser, statt des Bleiweisses Zinkweiss abzugeben. Vergl. auch S. 328 die Anmerkung. Der längere Gebrauch des Bleiweisses als Schminke und in Schminkwässern hat ernstliche Gesundheitsstörungen zur Folge, welche nicht immer in Bleikolik bestehen.

Cetaceum.

Walrath. Wallrath. Cetacēum. Spermaceti. *Blanc de baleine. Cetine. Spermaceti.*

Physeter macrocephalus *Linn.* und andere Arten der Gattung Physeter.

Unregelmässige, sehr weiss glänzende, blätterige, beim Anfühlen fast fettige, schlüpfrige, etwas durchscheinende Massen, von schwachem Geruch und mildem Geschmack, von 0,94 bis 0,95 specifischem Gewicht, welche bei einer Wärme von 45 bis 50° schmelzen und in heissem Weingeist und in Aether löslich sind.

Ein ranziger gelblicher Walrath ist zu verwerfen.

Physeter macrocephalus Linn.
Synn. *Catŏdon macrocephălus* Lacepède.
Mammalia (Säugethiere). Ord. *Cetacea* (Wallfischartige), Fam. *Ceti* (Wale).

Die Pottwale, welche den Walrath liefern, sind grosse plumpe Fischsäugethiere, welche in allen grossen Meeren heerdenweise angetroffen werden. Der grossköpfige Pottwal, Cachelot (*Physētēr macrocephălus*), Bewohner des Weltmeeres in der Nähe der Pole und der gemässigten Zone, erreicht eine Länge von 18 bis 20 Meter. Sein dicker viereckiger Kopf nimmt ⅓ seiner Körperlänge ein. In der äusseren Fläche seines Schädels befinden sich muldenförmige, mit Speck und sehnigen Häuten überwachsene Höhlungen, welche mit Walrathfett gefüllt sind. Ein anderes mit Walrathfett gefülltes Gefäss zieht sich vom Kopfe nach dem Schwanze, sich allmälig verengernd. Aber auch in anderen Theilen des Körpers finden sich Walrathbehälter. So lange das Thier warm ist, ist das Walrathfett flüssig. Nachdem das flüssige Walrathfett aus dem geöffneten Kopfe des Thieres genommen ist, lässt man es stehen. Es scheidet sich dann beim Erkalten in (krystallinischen) Walräth und (flüssiges) Walrathöl (Olein), welches

letztere als Thran verwerthet wird. Der Walrath wird vom letzteren durch Pressen, Durchseihen etc. abgesondert, durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Lauge von dem anhängenden Oele gereinigt und umgeschmolzen. Ein grosser Cachelot soll an 250 Kilogr. Walrath geben.

Eigenschaften des Walrathes.

Der gereinigte Walrath, wie er in den Handel kommt, ist eine weisse, etwas feste, halbdurchscheinende, perlmutterglänzende, zerbrechliche, aber nicht spröde, schlüpfrig, mild und kaum fettig anzufühlende, im Bruche blättrig krystallinische Substanz von mildem, etwas fadem Geschmack und sehr schwachem, eigenthümlichen (süsslichen) Geruche. Spec. Gew. 0,943. Schmelzpunkt 45 bis 50° C. Angezündet brennt er mit hellleuchtender geruchloser Flamme. Er macht keinen Fettfleck, ist ferner löslich in 7 Theilen heissem und 35 Theilen kaltem Weingeist, sehr löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Benzin und Petroläther. Ohne merklich sich zu verändern lässt er sich destilliren. Mit der Luft in längerer Berührung oder bei langem Liegen wird er gelblich und ranzig. Durch Waschen des geschmolzenen Walraths mit verdünnter Lauge kann der ranzige wieder gereinigt werden. Gelbliche Waare ist zu verwerfen.

Verfälschung.

Eine Verfälschung mit Stearin giebt sich durch grössere Härte, Mangel an Perlmutterglanz und das kleinblättrige Krystallgefüge zu erkennen. Ueberhaupt ist das Gefüge stets kleinblättrig oder körnig, wenn dem Walrath ungehörige Substanzen zugesetzt sind. Durch Aufkochen mit verdünnter Natroncarbonatlösung lässt sich das Stearin (Stearinsäure) dem Walrath entziehen, während Walrath schmilzt und sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

Pulvern des Walraths.

Das Pulvern des Walraths wird erleichtert, wenn er mit starkem Weingeist besprengt wird. Den Weingeist lässt man nach dem Pulvern durch Liegen an der Luft abdunsten. Noch leichter verwandelt man den Walrath in Pulver, wenn man ihn im Wasserbade schmelzt und dann bis zum Erkalten mit einem Pistill agitirt.

Walrath in Fettmischungen.

Wird Walrath mit weichen oder flüssigen Fettstoffen durch Schmelzung vereinigt und ist die Mischung nach dem Erkalten sehr weich, so ist es nöthig, sie bis zum Erkalten zu agitiren, weil in der Ruhe in der langsam erkaltenden Mischung der Walrath in vielen Fällen sich krystallinisch ausscheidet.

Bestandtheile des Walraths.

Der Walrath ist kein Glycerid. Er besteht aus verschiedenen Fettsubstänzen, seiner Hauptmasse nach aus Palmitinsäure-Cetyläther und dann aus kleineren Mengen Aethern der Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und einigen Homologen des Cetylalkohols. Durch Krystallisation aus Weingeist gereinigt stellt er CHEVREUIL's Cetin dar. Cetyl ist ein einsäuriges Radical aus derselben Reihe, in welcher sich Aethyl, Amyl, Methyl finden. Seine Formel ist $C^{32}H^{33}$ oder $C_{16}H_{33}$. Cetylalkohol (Aethal) $C^{32}H^{34}O^{2}$ oder $C_{16}H_{34}O$. Palmitinsäure-Cetyläther $= C^{32}H^{33}O, C^{32}H^{31}O^{3}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{31}O \end{matrix}\right\} O$. Bei Verseifung des Walrathes wird kein Glycerin, sondern Cetylalkohol abgeschieden.

Anwendung.

Früher gebrauchte man den Walrath bei Husten, Lungenleiden, Durchfällen als schmerzlinderndes reizminderndes Mittel. (Walrathemulsionen werden wie die Wachsemulsionen bereitet.) Gegenwärtig ist er ein häufiger Bestandtheil von Ceraten, Salben und cosmetischen Mitteln.

Cetaceum saccharatum.

Walrathzucker. Präparirter Walrath. Cetacĕum cum Sacchăro. Cetaceum tritum. Cetaceum praeparātum.

Nimm: einen (1) Theil Walrath und drei (3) Theile höchst weissen gepulverten Zucker.

Unter sorgfältigem Reiben mache man sie zu einem sehr feinen Pulver.

Die Darstellung dieses pulvrigen Gemisches geschieht unter Reiben beider Substanzen im porcellanenen Mörser. Bei Darstellung von 100 und mehr Gm. ist es besser, den Walrath im Wasserbade zu schmelzen, mit dem Zuckerpulver zu mischen, die Mischung an einem kalten Orte kalt werden zu lassen und dann zu zerreiben. Grossen Vorrath halte man nicht von diesem Pulver, da es mit der Länge der Zeit einen Fettgeschmack annimmt. Man bewahrt es in dicht verstopften Glasgefässen. Man hüte sich vor einem mit Stearin (Stearinsäure) verfälschten Walrath, denn die Fettsäuren bewirken Verdauungsbeschwerden, Koliken, Congestionen etc.

Dieses Mittel gegen katarrhalische Leiden der Luftwege wird von den Aerzten nicht mehr beachtet, es ist jedoch immer noch ein nicht seltener Handverkaufsartikel.

Charta nitrata.

Salpeterpapier. Charta nitrāta. Charta nitrōsa. *Papier nitré.*

Nimm: Salpeter einen (1) Theil. Nach dem Lösen in vier (4) Theilen destillirtem Wasser tränke man damit Fliesspapier und trockne es dann.

Da dies Präparat zu antasthmatischen Cigaretten gebraucht wird, so ist es nothwendig, einen von Chlormetallen möglichst freien Kalisalpeter zu verwenden. Es hält sich dann auch beim Aufbewahren trocken. Das Fliesspapier, welches man zur Darstellung verwendet, sei von mittlerer Stärke. Den Bogen des getränkten und getrockneten Papiers theilt man in 8 oder 12 Theile.

Das Salpeterpapier wird zu Moxen (Brenncylindern) gebraucht, hauptsächlich aber gegen Asthma. Entweder wird der Dampf des glimmenden Papieres bei Beginn des Asthmaanfalles eingeathmet oder weniger empfehlenswerth zu einer Cigarette aufgerollt und geraucht. Die Franzosen haben dieses Papier als Antasthmaticum zuerst in den Arzneischatz eingeführt, jedoch in ihrer gewöhnlichen Art als Specialität oder Geheimmittel. *Charta balsamica nitrata* ist mit Benzoëtinktur getränkte und getrocknete *Charta nitrata.* Man macht daraus Cigaretten gegen Stimmlosigkeit.

Charta resinosa.

Gichtpapier. Charta resinōsa. Charta antirheumatĭca s. antarthritica. Charta piceāta. *Papier antirheumatique. Papier goudronné. Emplâtre du pauvre homme.*

Nimm: Schwarzes Pech, Terpenthin, von jedem sechs (6) Theile, gelbes Wachs vier (4) Theile und Colophon zehn (10) Theile.

Bei gelindem Feuer zusammengeschmolzen und mit Sorgfalt colirt werden sie auf Papier aufgestrichen.

Das Gichtpapier sei braun, glänzend, auf der Haut gut klebend.

Nach der Fassung der Vorschrift wird das Papier mit der geschmolzenen Masse nothwendig nicht durchtränkt, sie wird vielmehr in derselben Weise auf Papier, wozu nur dünnes geleimtes verwendbar ist, aufgetragen, wie beim Streichen des Heftpflasters. Man kann dazu also auch eine Pflasterstreichmaschine benutzen. Mischt man auf 26 Th. der geschmolzenen Mischung 3—4 Th. Benzin zu, so kann diese mit Hilfe eines Pinsels auf das Papier aufgetragen werden. Man lässt dann den Ueberzug abtrocknen. Dieses Gichtpapier wird selten gefordert, das Publikum versteht aus Gewohnheit unter Gichtpapier ein dünnes durchscheinendes, mit Harz getränktes, wenig klebendes Papier von hellerer Farbe. Ein solches erhält man mit einer Mischung aus *Resīna Burg.* 20 Th., *Cera alb.* 25, *Terebinth. Venet.* und *Balsam. Tolut.* ana 5 Th. Zu reizendem Gichtpapier (*Charta antirheumatica irritans*, *Papier dérivatif antirheumatique*) nehme man eine colirte und durch Maceration gewonnene ähnliche Mischung, welche auf 50 Th. das Lösliche aus 1 Th. Canthariden und 1 Th. Euphorbium enthält.

Die Darstellung dieses Papieres geschieht in derselben Weise, wie man das Wachspapier oder Paraffinpapier macht. Man legt den Bogen dünnen Schreibpapiers (Postpapiers) auf ein kupfernes Blech, welches auf einem schwach geheizten Windofen liegt, bestreicht zuerst mit der erkalteten Harzmasse und reibt dann mit einem wollenen Bausch nach, um eine gleichmässige Durchtränkung des Papiers zu erzielen. Da das Publikum auf dem Bogen auch noch „Gichtpapier“ gedruckt lesen will, so ist es besser, dieses Papier vom Droguisten zu entnehmen, um so mehr, als man es noch unter dem Preise der Selbstdarstellung kauft. Das *Papier chimique* der Franzosen ist ein dünnes, mit einem aus Leinöl bereiteten *Emplastrum fuscum* getränktes Papier. Es hat dieses Präparat, welches FAYARD und BLAYN, so wie Frau POUPIER als Specialitäten darstellen und in den Handel bringen, einen abscheulichen ranciden Fettgeruch.

Chininum.

Chinin. Chinīnum. Chinīna. Quinina. *Quinine. Quinia.*

Ein amorphes, weisses, sehr bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes Pulver, löslich in tausend zweihundert (1200) Theilen kaltem Wasser, in zweihundertfunfzig (250) Theilen heissem Wasser, leichter löslich in Weingeist, etwas schwer löslich in Aether. Mit Wasser erhitzt ballt es

zusammen und hängt sich an die Wandungen des Gefässes. Beim Glühen verkohlt es leicht und verbrennt ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser löst es leicht, welche Lösung selbst sehr stark verdünnt fluorescirt. Zuerst mit Chlorwasser, alsdann mit einem starken Ueberschuss Salmiakgeist vermischt, färbt sich jene Lösung grün.

Chinin und die Chininsalze dürfen sich mit concentrirter Schwefelsäure übergossen nicht roth färben. Mit Kalkmilch erhitzt sollen sie keinen ammoniakalischen Geruch verbreiten.

In irgend einer verdünnten Säure gelöst gebe es auf Zusatz von Salmiakgeist einen Niederschlag, welcher auf sofortigen Zusatz von Aether nach dem Durchschütteln wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit, welche nun zwei Schichten bildet, sich vollkommen klar zeigt.

Geschichtliches.

Die wirksamen Bestandtheile der Chinarinden suchte FOURCROY Ende des vorigen Jahrhunderts in einem weingeistigen Extracte zu sammeln. VAUQUELIN lehrte dieses Extract in eine reinere Form zu bringen und es chinastoffhaltiger zu machen. In diesem Sinne arbeiteten SEGUIER, GOMEZ, DUNCAN, PFAFF, REUSS u. A Vielen dieser Chemiker war die Krystallisationsfähigkeit des Chinastoffes (Cinchonins) nicht entgangen, die alkaloïdische Natur desselben wurde jedoch erst von den beiden französischen Chemikern PELLETIER und CAVENTOU 1820 erkannt und von ihnen Chinin und Cinchonin dargestellt und unterschieden. Diese Entdeckung wurde angeregt, nachdem der deutsche Chemiker und Apotheker SERTÜRNER das Morphin als Pflanzenbase erkannt und bestimmt hatte.

Vorkommen in der Natur.

Das Vorkommen des Chinins in Begleitung von Cinchonin und ähnlichen Alkaloïden in Vegetabilien scheint sich nur auf die echten Chinarinden, den Rinden der Gattung *Cinchōna*, zu beschränken. Die Rinden der Stämme der Cinchonen sind im Allgemeinen reicher an Chinin als die Rinden der Aeste und Zweige, und die sogenannte flache Königschina, die von der Epidermis befreite Calisayarinde (*Cortex Chinae regĭus sine epidermĭde* des Droguenhandels) ist die chininreichste Rinde. Diese enthält 2,0 — 2,7 Proc. Chinin. Folgende Uebersicht des Gehalts der Chinarinden giebt einen ungefähren Anhalt, die Chinarinden nach ihrem Werthe, welcher hauptsächlich im Chinin zu suchen ist, zu beurtheilen.

			Chininhydrat	Cinchonin
Calisaya-China ohne Epidermis . .	liefert	Proc.	2,3 —2,9	0,4 —0,65
Königschina in gerollten Stücken .	-	-	1,1 —1,6	0,5 —0,9
Carabaya-China in flachen Stücken	-	-	1,3 —1,5	0,3 —0,5
Bogota-China	-	-	2,0 —2,5	0,25—0,4
Pitaya-China	-	-	1,5 —2,0	0,7 —1,0
Huanoco-China in flachen Stücken	-	-	0,5 —0,8	1,5 —2,4
do. in gerollten Stücken	-	-	0,15—0,3	1,0 —1,7
Cusco-China	-	-	0,33—0,4	1,0 —1,3
Jaën-China	-	-	0,3 —0,6	0,5 —0,8
Loxa-China	-	-	0,13—0,36	0,3 —0,5
Rothe China.	-	-	1,7 —2,2	0,9 —1,2
Blassrothe China	-	-	1,2 —1,5	0,5 —0,7
Harte Carthagena-China	-	-	1,0 —1,3	0,6 —0,9
Rosenrothe Carthagena-China . .	-	-	1,2 —1,5	0,3 —0,6

Nach DE VRIJ's Untersuchungen sind die Wurzelrinden häufig noch alkaloïdreicher als die Stammrinden.

Das Chinin und die anderen begleitenden Alkaloïde befinden sich in der Rinde als chinasaure und chinagerbsaure Verbindungen.

Die Reception des Chinins in die Pharmakopöe geschah jedenfalls wegen der Darstellung des Chinineisencitrats, denn in der Receptur kommt es nicht vor. Die Darstellung geschieht aus dem Chininsulfat, dem billigsten Chininsalze. 10 Th. desselben löst man mit Hilfe von ebensoviel verdünnter Schwefelsäure in 150 Th. kaltem destill. Wasser, filtrirt, wenn es nöthig sein sollte, durch ein zuvor genässtes Bäuschchen Baumwolle und giesst dann eine filtrirte Lösung aus 10 Th. krystallisirtem Natroncarbonat dazu. Den lockeren Niederschlag sammelt man nach 12stündigem Stehen der Flüssigkeit an einem kalten Orte in einem zuvor mit Wasser genässten Filter und wäscht ihn mit recht kaltem destill. Wasser so lange ab, bis eine kleine Portion des Abtropfenden mit Chlorbaryumlösung versetzt augenblicklich keine Trübung mehr erleidet. Eine nach einer halben Minute eintretende Trübung ist ohne Bedeutung. Nach dem Auswaschen breitet man das Filter auf einem Stück Fliesspapier, welches auf einer Thonplatte oder einem Ziegelstein liegt, aus, deckt zum Schutze gegen Staub eine Scheibe Fliesspapier darüber und stellt an einen luftigen Ort, dessen Temperatur die mittlere (17,5°) nicht übersteigt. In einer Wärme von 30° nämlich tritt Schmelzung des feuchten Chinins ein, es dringt dasselbe theils als amorphe Masse in das Papier, theils sintert es zu einer harten amorphen Masse zusammen und vernichtet auf diese Weise Zeit und Mühe, welche man bei der Darstellung verwendete. Die Waschflüssigkeiten enthalten nur Spuren Chinin, welche zu sammeln nicht der Mühe lohnt.

Darstellung des Chinins.

Der Vorgang bei Fällung des Chinins aus seiner Sulfatverbindung durch eine fixe alkalische Base erklärt sich von selbst, wenn man erwägt, dass ein kohlensaures Chinin auf diese Weise nicht entsteht. Da nach der gegebenen Vorschrift ein Ueberschuss Natroncarbonat angewendet wird, so besteht die Flüssigkeit nach der Fällung aus abgeschiedenem Chininhydrat, gelöstem Natronsulfat und Natronbicarbonat. In dieser Flüssigkeit ist Chininhydrat am allerwenigsten löslich, und dieses fällt sehr locker und schön weiss aus. Man filtrirt nicht sofort die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, weil diese noch kleine Mengen Chinin gelöst enthält, welche sich aber beim Stehen an einem kalten Orte bis auf eine geringe Spur absondern. Zur Fällung kann man auch Aetznatron, Aetzkali, Aetzammon verwenden, von welchen Aetznatron sich am meisten eignet, indem es im Ueberschuss zugesetzt am wenigsten Chinin löst.

Die Abscheidung des Chinins aus der Chinarinde findet man unter *Chininum sulfuricum*, die verschiedenen Chinaalkaloïde unter *Cortex Chinae* besprochen.

Das durch ein Alkali aus kalter Lösung gefällte Chinin bildet, bei mittlerer Temperatur getrocknet, ein geruchloses, lockeres, nicht schweres, schneeweisses Pulver von sehr bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Es besteht aus mikroskopisch kleinen prismatischen Krystallen. In der Wärme getrocknet ist es eine zerreibliche, fast farblose, amorphe Masse. Es ist ein Hydrat von der Formel $C^{40} H^{24} N^2 O^4 + 6 HO$ oder $C_{20} H_{24} N_2 O_2 + 3 H_2 O$. In schön ausgebildeten Krystallen erhält man es aus einer in der Wärme gesättigten ammoniakalischen Lösung, welche man längere Zeit an der Luft oder über Schwefelsäure stehen lässt. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung oder beim Erhitzen bis auf 125° C. erhält man wasserfreies Chinin. Bei 120° schmilzt das trockene Chininhydrat zu einer dicklichen Flüssigkeit, und weiter erhitzt sublimirt ein geringer Theil. Schnell erhitzt entwickeln sich daraus ammoniakalische Dämpfe,

Eigenschaften des Chinins.

dann verkohlt es und verbrennt zuletzt ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Das Chininhydrat soll sich nach Angabe der Pharmakopöe in 1200 Th. kaltem und 250 Th. kochend heissem Wasser lösen. Andere Angaben differiren in diesen Zahlen ungemein, so dass man das Lösungsverhältniss noch als nicht genau bestimmt ansehen kann. Die Gegenwart von Salzen im Wasser vermehrt gemeiniglich die Löslichkeit. In verdünnten alkalischen Flüssigkeiten ist es mehr oder weniger löslich, in Natroncarbonat- und Natronhydratlösung am wenigsten, mehr in Kalihydrat, am stärksten in Aetzammonflüssigkeit. Weingeist löst das Chinin ungemein leicht; 3 Th. 90proc. Weingeist lösen 1 Th. Chinin. Es ist ferner löslich in circa 25 Th. weingeistfreiem Aether, 5—6 Th. Chloroform, 200 Th. Glycerin, auch löslich in Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen. Aus verdunstender Benzin- oder Petrolätherlösung scheidet es in Krystallen aus, aus anderer Lösung hinterbleibt es meist amorph. Chininlösungen sind links drehend (Chinidinlösungen sind rechts drehend.) Seine wässrige schwefelsaure Lösung ist bläulich fluorescirend (die entsprechende Chinidinlösung ebenfalls). Eine charakteristische Reaction zur Erkennung des Chinins ist, dass es (1 Th.) mit Chlorwasser (200 Th.) angerieben und dann mit Aetzammon (25 Th.) versetzt einen dunkelgrasgrünen harzähnlichen Niederschlag, das Thalleiochin, giebt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff; von verdünnten Säuren wird er mit brauner Farbe gelöst, durch Alkali wieder unverändert gefällt. Weiteres über Chinin ist unter *Chininum sulfuricum* angegeben.

Prüfung des Chinins.

Die Prüfung des Chinins auf Verunreinigungen und Verfälschungen ist weiter unten unter *Chininum sulfuricum* ausführlich angegeben. Die Prüfung, welche unsere Pharmakopöe im Texte unter Chinin notirt, gilt weniger für dieses als für Chininsalze überhaupt. Sie ist sehr mangelhaft, insofern sie nur die Entdeckung der Verfälschungen mit Salicin und Ammonsalzen und einer Verunreinigung mit Cinchonin bezweckt. Die von der Pharmakopöe angegebene Prüfungsmethode mit Aether dient nämlich zur Erkennung der Gegenwart von Cinchonin, welches Chinaalkaloid am wenigsten in Aether löslich ist. Chinidin und Cinchonidin sind in Aether weit löslicher und würden nur, wenn sie in reichlicher Menge gegenwärtig sind, nicht vollständig gelöst werden. Die Verf. der Pharmakopöe hätten übrigens für diese Prüfung das Quantum des zu lösenden Chinins und das Maass des zu verwendenden Aethers genau angegeben, wären sie im Besitz der genügenden praktischen Umsicht gewesen. Sie mussten wissen, dass die Löslichkeit des Chinins in Aether begrenzt ist. Das frischgefällte (amorphe) Chinin bedarf ungefähr die 20fache Menge des officinellen Aethers zur Lösung. Man wird also in folgender Weise verfahren. Man giebt in einen Reagircylinder 0,1 Gm. Chinin, durchschüttelt zuerst mit circa 2 CC. Wasser, dann mit ebensoviel (2 CC.) verdünnter Schwefelsäure, versetzt kann mit Aetzammonflüssigkeit im Ueberschuss und mit 3—4 CC. Aether und durchschüttelt schliesslich das Ganze. In der Ruhe sondern sich zwei Flüssigkeitsschichten, welche beide klar sind, war das Chinin rein. Bei Gegenwart von mehr als einer Spur Cinchonin findet sich dieses in der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten schwimmend.

Eine Beimischung oder vielmehr ein Gehalt an Chinidin, auf welches keine Reaction angegeben ist, scheint an anderer Stelle dennoch ein Gegenstand der Beanstandung zu sein, denn unter Chininsulfat finden wir die ziemlich scharfe Resultate ergebende KERNER'sche Prüfungsmethode aufgenommen. Wahrscheinlich vermochte man bei Prüfung der Chininverbindungen ausser bei Chininsulfat für Chinidin keine praktische Erkennungsmethode aufzufinden. Tritt die Nothwen-

digkeit der Prüfung des Chininhydrats auf Chinidin und Cinchonidin dennoch an den Pharmaceuten heran, so mag er sich der KERNER'schen Methode in soweit bedienen, als er am Schluss derselben sich mit keiner völlig klaren, sondern auch mit einer wenig trüben Flüssigkeit begnügt, denn ein von Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin völlig freies Chinin ist eine Seltenheit. Ein Gm. des trocknen Chininhydrats mischt man in einem Mörser mit 0,5 Gm. Ammonsulfat, alsdann mit 5 CC. Wasser und trocknet im Wasserbade ein. Den Rückstand übergiesst man, nachdem er vollständig (bis auf 15—17 °) erkaltet ist, mit 10 CC. Wasser von 15—17° Wärme, durchmischt ihn unter Reiben mit dem Wasser eine Minute lang, nach 1/2 Stunde wiederholt man letzteres nochmals, misst die Temperatur der Mischung und filtrirt bei derselben Temperatur. 5 CC. des Filtrats werden in einem Reagircylinder bei 15° C. mit 7 CC., bei 16° mit 7,5 CC., bei 17° mit 8 CC., bei 18° mit 8,5 CC. des officinellen (10proc.) Salmiakgeistes unter sanfter Agitation gemischt. Im Verlaufe einer Minute geht daraus, war das Chininhydrat völlig rein, auch eine klare, bei Gegenwart von Spuren Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin eine nur wenig trübe Flüssigkeit hervor.

Sammlung des Chinins aus Chinarückständen.

In den pharmaceutischen Laboratorien sammeln sich aus der Bereitung von Chinaextract, besonders des kaltbereiteten Chinaextrakts, Rückstände, bestehend aus Rinden und Bodensätzen, welche man trocknet und aufbewahrt, bis sie einen Umfang erlangt haben, wo es sich lohnt, die Alkaloide daraus abzuscheiden und zu sammeln. Diese Rückstände werden in einem thönernen Topfe mit heissem Wasser, welchem man ungefähr 10 Proc. kryst. rohes Natroncarbonat zugesetzt hat, übergossen, zwei Tage hindurch in Digestion gestellt, dann zwei Tage an einem kalten Orte bei Seite gesetzt. Die Species dürfen von der Natroncarbonatlösung nur bedeckt sein, ohne darin zu schwimmen. Dann werden sie ausgepresst, nochmals mit kaltem Wasser durchfeuchtet und wiederum ausgepresst und nun vorläufig bei Seite gestellt. Die ausgepressten und vereinigten Flüssigkeiten lässt man, da in ihnen Alkaloid suspendirt vorhanden ist, 1—2 Tage absetzen, sammelt dann nach Decanthation der klaren Flüssigkeit den Bodensatz in einem Filter, und giebt dieses Filter mit seinem Inhalt zu den reservirten Species, welche man mit heissem Wasser und soviel roher Oxalsäurelösung übergiesst, dass nach wiederholtem Umrühren die Flüssigkeit gut sauer reagirt. Man digerirt einen Tag, presst aus und dampft die filtrirte Flüssigkeit bis auf ein geringes Volum ein. Diese Flüssigkeit versetzt man mit einem Ueberschuss Natroncarbonatlösung, erwärmt sie bis auf 22—25° C. und schüttelt sie mit Petroläther zwei- bis dreimal aus. Die Petrolätherschicht enthält Cinchonin ungelöst, Chinin gelöst. Sie wird in einem bedeckten Trichter durch ein Bäuschchen Baumwolle filtrirt und entweder der Destillation mit der Vorsicht, welche Petroläther erheischt, unterworfen, der Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Digestionswärme aufgenommen, filtrirt und mit Natroncarbonat oder Aetznatron ausgefällt, oder auch mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und aus der schwefelsauren Lösung das Chinin mit Natroncarbonat oder Aetznatron ausgefällt. Der Niederschlag ist dann gemeiniglich so reines Chininhydrat, dass er zur Darstellung von Chininsalzen verwendet werden kann. Im Allgemeinen darf dieses Sammeln von Chinin nur als eine interessante und belehrende, weniger als eine materiell lohnende Operation angesehen werden.

Quinium.

In den Handel hat man verschiedene chininhaltige, das Chinin ersetzende Präparate einzuführen gesucht, jedoch mit wenigem Erfolg. Das wichtigste unter

diesen Präparaten, welches wohl Beachtung verdiente, aber vor Verfälschung mit Chinoïdin und anderen Substanzen gar nicht gesichert ist, wäre wohl das LABARRAQUE'sche Quinium, rohes Chinin, Brasilianisches Quinio, *Extractum polychrestum Chinae*. Die Darstellung besteht darin, dass man grobgepulverte Königschina oder eine andere Chinarinde, in welcher Chinin zu Cinchonin dem Gewichte nach wie 2 : 1 vertreten ist, mit dem halben Gewicht Kalkhydrat mischt, mit Weingeist in der Wärme erschöpft und den weingeistigen Auszug durch Destillation und Abdampfen zur Trockne bringt. Dieses trockne Extract enthält circa 33 Proc. Chinaalkaloide. Ein *Vinum Quinii* wird bereitet aus 1000 weissem Wein, 5 Quinium und 1 Weinsäure oder Citronensäure.

Chininum bisulfuricum.

Saures schwefelsaures Chinin. Chininbisulfat. Chinīnum sulfurĭcum acĭdum. Chininum sulfuricum neutrāle. *Bisulfate ou Sulfate acide de quinine. Bisulfate of quinia.*

Prismatische, weisse, glänzende Krystalle von sehr bitterem Geschmack, löslich in acht bis zehn Theilen Wasser und auch in zwei Theilen Weingeist, von saurer Reaction. Die Reinheit wird wie beim Chinin geprüft.

Dieses sehr überflüssige Chininsalz, welches sich ex tempore aus dem Chininsulfat (*Chininum sulfuricum*) durch Mischung mit verdünnter Schwefelsäure darstellen lässt (0,8 Gm. Chininsulfat und 8 Tropfen verdünnter Schwefelsäure geben 1,0 Gm. Chininbisulfat), hat wohl nur Aufnahme gefunden, weil es auch in der neuen Oesterreichischen Pharmakopöe figurirt. Es ist schon ein Schicksal für dieses Salz, mehrere sich widersprechende Namen erhalten zu haben. Einmal heisst es saures, das andere Mal neutrales Chininsulfat. Diese Namen für dieses sauer reagirende Salz entsprechen nämlich den verschiedenen Ansichten von der elementaren Constitution des Chinins. LIEBIG und STRECKER fanden die Formel des Chinins zu $C^{20}H^{12}NO^{2}$. Demnach ist das gewöhnliche Chininsulfat, welches die Pharmakopöe unter dem Namen *Chininum sulfuricum* recipirt hat $= 2(C^{20}H^{12}NO^{2}) + SO^{3} + 8\,Aq$, also ein basisches Salz, denn mit 1 Aeq. Schwefelsäure sind 2 Aeq. Alkaloid verbunden. Da in dem Bisulfat der Pharmakopöe nur 1 Aeq. Alkaloid mit 1 Aeq. Säure ($C^{20}H^{12}NO^{2}, SO^{3} + 8\,Aq$) verbunden ist und solche Salze als neutrale angesehen werden, so erhielt es trotz seiner sauren Reaction den Namen *Chininum sulfuricum neutrale*. STRECKER bewies, dass die Constitutionsformel verdoppelt werden müsse, dass also dem gewöhnlichen Chininsulfat die Formel $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, SO^{3} + 8\,Aq$ gehöre, in diesem Salze nur 1 Aeq. Base mit 1 Aeq. Säure verbunden, es also ein neutrales sei, das saure Salz aber 2 Aeq. Säure enthalte und letzterem die Formel $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, 2\,SO^{3} + 16\,Aq$ zukomme. Die STRECKER'sche Ansicht ist ziemlich allgemein angenommen und desshalb von der Pharmakopöe die Bezeichnung *Chininum bisulfuricum* adoptirt. Für die pharmaceutische Praxis hat diese nomenclatorische Verschiebung genau genommen wenig Bedeutung erlangt, da unter *Chininum sulfuricum* ex usu nur $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, SO^{3} + 8\,Aq$ verstanden wird, während der Zusatz *neutrale* (*neutrum* nach der Oesterr. Ph.) oder *acidum* stets auf das saure Salz deutet.

10 Th. gewöhnlichen Chininsulfats (*Chininum sulfuricum* der Pharmakopöe) werden mit 50 Th. warmem destill. Wasser übergossen und nach der Mischung mit 7 Th. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sollten in der erfolgenden klaren Lösung Staubpartikel herumschwimmen, so filtrirt man die warme Flüssigkeit durch ein lockeres Baumwollenbäuschchen, welches vorher mit Wasser durchfeuchtet ist. In einem porcellanenen Kasserol, mit einer Scheibe mittelst Nadelstichen perforirten Fliesspapiers bedeckt, setzt man die Flüssigkeit an einen Ort von 30—40° C. Wenn das Volum der Flüssigkeit durch langsame Verdunstung ungefähr etwas über die Hälfte herabgegangen ist, setzt man das Gefäss einen halben Tag an einem kalten Orte bei Seite, wo sich dann die Krystallisation vollendet. Die Krystalle sammelt man in einem Trichter und setzt die Mutterlauge wie vorhin an einen warmen Ort zur weiteren Abdunstung etc. oder man fällt, wenn sie gering ist und nur 10—15 Gm. beträgt, das Chinin mit Natroncarbonat aus. Es ist bei dieser Darstellung ein wesentlicher Punkt, ein Erhitzen der Chininlösung über 60° C. zu vermeiden, denn bei stärkerer Wärme bleibt eine Veränderung des Chinins nicht aus und aus der Mutterlauge sind dann kaum noch Krystalle zu erlangen. Nachdem man die Krystalle an einem kaum lauwarmem Orte hat abtropfen lassen und sie dann durch Wälzen auf Fliesspapier trocken gemacht hat, hebt man sie, damit sie nicht verwittern, in einem gut verschlossenen Glase auf.

Darstellung des Chininbisulfats.

Das Chininbisulfat, nach der vorher gegebenen Vorschrift dargestellt, bildet ziemlich grosse, farblose, wasserhelle, an der Luft verwitternde, rechtwinklige Prismen. Aus der heissen und schnell erkaltenden Lösung scheidet es meist in kleineren nadelförmigen Krystallen aus. Es schmilzt in der Wärme des kochenden Wassers und erfordert bei 13° C. 11 Theile, bei 22° 8 Theile Wasser zur Lösung, welche bläulich fluorescirt (schillert), und sehr bitter, aber kaum sauer schmeckt. Vom Weingeist wird das Salz leicht und reichlich gelöst. Aus weingeistiger Lösung gewonnene Krystalle verwittern schnell und zerfallen zu einem Pulver. Die Formel des Salzes ist $C^{40} H^{24} N^2 O^4, 2 SO^3 + 16 HO$ oder nach Ansicht der modernen Chemie $C_{20} H_{24} N_2 O_2, S H_2 O_4 + 7 H_2 O$.

Eigenschaften des Chininbisulfats.

Die Prüfung des sauren Chininsulfats geschieht in derselben Weise wie die des gewöhnlichen Chininsulfats (vergl. unter *Chininum sulfuricum*).

Prüfung.

Das Chininsulfat weicht in seiner Wirkung von dem gewöhnlichen Chininsulfat nur in soweit ab, als 10 Th. gleich 8 Theilen des letzteren sind. Nur der Eigenschaft, sich leicht und klar in Wasser zu lösen, verdankt es seinen Platz im Arzneischatz. In Frankreich wird es gewöhnlich in 2proc. wässriger Lösung theelöffelweise mit Selterwasser genommen.

Anwendung.

Chininum ferro-citricum.

Citronensaures Eisen-Chinin. Chinineisencitrat. Ferro-Chininum citricum. Chininum citricum martiatum. *Citrate de fer et de quinine. Citrate of iron and quinia.*

Nimm: Citronensäure sechs (6) Theile. Nach der Lösung in hundert (100) Theilen destillirtem Wasser setze hinzu drei (3) Theile

gepulvertes Eisen. Die Lösung geschehe bei gelinder Wärme und nach Vollendung der Wasserstoffgas-Entwickelung werde filtrirt. Der filtrirten durch Abdampfen bis auf den vierten Theil ihres Gewichtes gebrachten Flüssigkeit mische hinzu einen (1) Theil Chinin, dann werde die zur Syrupdicke abgedampfte Flüssigkeit mittelst eines Pinsels auf Glasscheiben oder porcellanene Schalen aufgestrichen und an einem lauwarmen Orte ausgetrocknet.

Es bilde glänzende, durchscheinende, rothbraune Blättchen, von sehr bitterem, eisenartigem Geschmack, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung muss sowohl auf Zusatz von Ferrocyankalium als auch von Ferridcyankalium einen dunkelblauen Niederschlag fallen lassen.

Dieses vor circa zwei Decennien von dem Franzosen BÉRAL zuerst dargestellte Salz ist wie das vorhergehende Bisulfat recht überflüssig, da es zu jeder Zeit aus Eisencitrat und Chinin oder einem Chininsalz constituirt werden könnte und zwar für den Arzt mit weit sicherer Dosirung des Chinins, welche letztere bei dem Präparat der Pharmakopöe stets nur eine ungefähre ist.

Darstellung. Die Vorschrift, welche unsere Pharmakopöe giebt, ist eine äusserst ungeschickt bearbeitete, obgleich sie der BÉRAL'schen gleicht. 6 Th. Citronensäure sollen in 100 Th. destill. Wasser gelöst und dann mit 3 Th. Eisenpulver versetzt werden. Unter Mitwirkung gelinder Wärme soll die Lösung des Eisens geschehen und, wenn die Entwickelung des Wasserstoffgases beendet ist, filtrirt werden. Unter Zersetzung von Wasser, dessen Sauerstoff an das Eisen tritt und dessen Wasserstoff entweicht, findet zunächst die Bildung von Eisenoxydulcitrat statt, welches ein in Wasser sehr schwer, selbst in heissem Wasser wenig lösliches Salz ist und sich gemischt mit etwas überschüssigem Eisenpulver am Grunde der Flüssigkeit absetzt. Nachdem längst die Entwickelung des Wasserstoffgases aufgehört hat, liegt der grösste Theil des Eisenoxydulcitrats am Grunde der Flüssigkeit. Es frägt sich nun, was die Pharmakopöe unter Lösung versteht. Schwer ist die Antwort darauf zu geben, und um so schwerer, als die geschehene Lösung mit dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung combinirt ist. Würde der Laborant nach vollendeter Gasentwickelung filtriren, so bliebe circa die Hälfte der Citronensäure in Verbindung mit Eisenoxydul im Filter zurück, während das Filtrat einen geringen Theil Eisenoxydulcitrat und das durch Oxydation an der Luft entstandene Eisenoxydcitrat gelöst enthält. Die Absicht der Pharmakopöe, die ganze Menge der Citronensäure mit Eisen gesättigt im Filtrat zu vereinigen, ist unzweifelhaft. Um dies zu erreichen, ist es nothwendig, 6 Th. Citronensäure nicht in 100, sondern in 300 Th. Wasser zu lösen und nach vollendeter Wasserstoffentwickelung noch einen Tag hindurch unter öfterem Umrühren im offenen Gefässe zu digeriren und langsam abzudampfen, bis der grösste Theil des Eisenoxydulcitrats in das leichtlösliche Eisenoxydcitrat verwandelt und der Bodensatz zu einer unbedeutenden Menge ungelösten Eisens zusammengeschrumpft ist. Zu dieser Operation eignet sich ein cylindrisches Glas mit weiter Oeffnung und ein Glasstab zum Umrühren. In einem solchen Glase lässt sich das Volum des Bodensatzes leicht controliren. Dann wird filtrirt und der grössere Theil des Filtrats in einem porcellanenen Kasserol im Wasserbade eingeengt, ein kleiner Theil aber erkalten gelassen, um damit 1 Th. des trocknen Chininhydrats zu zerreiben und jenem abdampfenden Theile zuzusetzen. Dies

letztere Verfahren ist räthlich, weil das Chininhydrat, der Eisencitratflüssigkeit zugeschüttet, sich schwer löst und darin zertheilt, und dies um so weniger, wenn die Eisencitratlösung heiss ist. Im letzteren Falle findet eine Schmelzung des Chininhydrats statt, dieses backt in Klumpen zusammen und hängt sich an Gefässwandung und Glasstab an, ohne sich zur Lösung willfähriger zu zeigen. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Lösung des Chininhydrats eine vollständige geworden ist, und die Flüssigkeit dünne Syrupsconsistenz zeigt, giesst man sie in kleinen Portionen auf Glastafeln, streicht sie auf denselben mit der Länge eines Glasstabes aus und trocknet sie in lauwarmer Atmosphäre, bis sie sich beim Abstossen und Ritzen mit einem Messer leicht von der Glasfläche trennen lassen. Die Ausbeute beträgt 10 Th.

Eigenschaften.

Das officinelle Chinineisencitrat bildet glänzende, fast durchscheinende, dunkel rothbraune Lamellen, von bitterem, hintennach mässig eisenhaftem Geschmack, welche sich in 2—3 Th. Wasser ziemlich leicht, schwieriger in Weingeist lösen, deren wässrige Lösung sowohl mit Ferrocyankalium als wie auch mit Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag giebt, also sowohl Eisenoxyd- als auch Eisenoxydulsalz enthält.

Eine bestimmte chemische Verbindung liegt in diesem Präparat nicht vor. Wurde es mit den oben angegebenen Präcautionen dargestellt, so enthält es annähernd 15 Proc. citronensaures Eisenoxydul (Ferrocitrat), 70 Proc. basisch citronensaures Eisenoxyd (Ferrisubcitrat) und 13 Proc. citronensaures Chinin (Chinincitrat).

Prüfung des Chinineisencitrats.

Eine Prüfung auf Reinheit oder Gehalt des Präparats hat die Pharmakopöe nicht angegeben. Es würden die äussere Beschaffenheit, der Geschmack und die Reaction mit Ferridcyankalium genügen, die Güte des Präparats zu constatiren. Die Bestimmung des Chininhydratgehalts könnte vielleicht nöthig werden. In dem Präparat, nach der oben von mir gegebenen Vorschrift dargestellt, beträgt dieser Gehalt 10 Proc., jedoch kann er, wurde nach dem Wortlaut der Vorschrift der Pharmakopöe gearbeitet, 15—20 Proc. betragen. Behufs Bestimmung des Chinins löst man 1,0 Gm. des Präparats unter Erwärmen in 3,0 Gm. Wasser und 3,0 Gm. Phosphorsäure und mischt die Lösung mit einem mehrfachen Vol. 90proc. Weingeist. Nach Verlauf einer Stunde filtrirt man, wäscht den Rückstand im Filter mit Weingeist aus, dampft das Filtrat im Dampfbade ein, macht den Verdampfungsrückstand mit etwas Natroncarbonat alkalisch und extrahirt die Mischung mit Weingeist, welcher dann nur Chininhydrat in Lösung aufnimmt.

Anwendung

Die Verbindung von Eisenoxyd mit Chinin in jeder Gestalt ist ein vortreffliches Roborans, Stomachicum und die Blutbereitung verbesserndes Mittel. Im vorliegenden Präparate findet sich, da es die Bitterkeit des Chinins nicht verdeckt, nur die Specialitätenhascherei der Franzosen ausgeprägt. Da Ferricitrat officinell ist, so liegt es in der Hand des Arztes, dasselbe mit einem Chininsalze, z. B. Chininsulfat, beliebig zu verbinden, resp. mischen zu lassen, um auf eine billigere Weise ein Präparat von gleicher Wirksamkeit zu erhalten, in welchem er auch beliebig das Eisen oder Chinin, je nach Erforderniss, vorwalten lassen kann. Man giebt es zu 0,05 — 0,1 — 0,2 Gm., 2—4mal täglich in Pillen oder in Wein gelöst, bei Chlorose in doppelt so starker Dosis.

Chininum hydrochloricum.

Salzsaures Chinin. Chininhydrochlorat. Chininum hydrochloricum. Chininum hydrochloratum s. muriaticum. *Hydrochlorate de quinine. Muriate de quinine. Hydrochlorate of quinia.*

Weisse, seidenglänzende, meist zu Büschel vereinigte Krystalle von sehr bitterem Geschmack, löslich in ungefähr zwanzig Theilen kaltem Wasser, sowie auch in zwei bis drei Theilen Weingeist.

Die aus einem Theil des Salzes und hundert Theilen Wasser hergestellte Lösung darf durch Schwefelsäure ganz und gar nicht, durch Chlorbaryum kaum ein Wenig getrübt werden.

Die Reinheit wird wie beim Chinin geprüft.

Darstellung. Dieses Chininsalz wird gewöhnlich durch Wechselzersetzung aus Chininsulfat und Chlorbaryum dargestellt, denn

$$\underbrace{C^{40}H^{24}N^2O^4, SO^3}_{\text{Chininsulfat}} \text{ und } \underbrace{BaCl}_{\text{Chlorbaryum}} \text{ und } \underbrace{HO}_{\text{Wasser}} \text{ geben}$$

$$\underbrace{C^{40}H^{24}N^2O^4, HCl}_{\text{Chininhydrochlorat}} \text{ und } \underbrace{BaO, SO^3}_{\text{Barytsulfat}}.$$

Es kommt bei der Darstellung hauptsächlich darauf an, das Chininhydrochlorat sowohl von Baryt als auch von Schwefelsäure frei, sowie mit möglichst geringem Materialverlust zu gewinnen. Dazu gehört erstens eine genaue Wechselzersetzung zwischen dem Chinin- und dem Barytsalz und die Vermeidung einer dem Wasserkochpunkte nahe kommenden Erwärmung. Die Hitze des siedenden Wassers bleibt nicht ohne Veränderung auf das Chinin, und es entsteht ein Salz, welches kaum krystallisationsfähig ist.

Auf 1 Aeq. des schwefelsauren Chininsalzes ist 1 Aeq. Chlorbaryum erforderlich, auf 16 Th. des Chininsalzes also höchstens $4\frac{1}{2}$ Th.

$$C^{40}H^{24}N^2O^4, SO^3 + 8HO \quad BaCl + 2HO$$

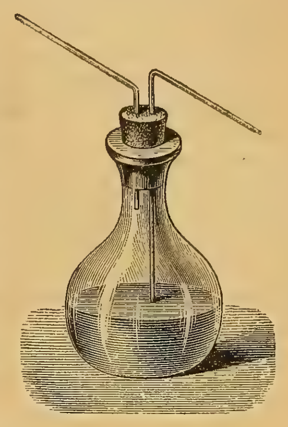
$$436 \quad : \quad 122 \quad = \quad 16 \text{ Th.} \quad : \quad x(=4{,}48) \text{ Th.}$$

Es ist das schwefelsaure Chininsalz entweder etwas feucht oder etwas verwittert, und desshalb wird die nach dem vorstehenden Verhältnisse bewirkte Mischung durch Zusatz von einem oder dem anderen Salze rectificirt.

In einem gläsernen Kolben wird eine fast kochend heisse Lösung von 9 Th. kryst. Chlorbaryum in 300 Th. destill. Wasser gemacht und derselben 32 Th. des officinellen schwefelsauren Chininsalzes zugesetzt. Theils um die gegenseitige Zersetzung beider Salze zu unterstützen, theils das Absetzen der gebildeten schwefelsauren Baryterde, die sich eine Zeit lang in Suspension zu halten und dann selbst durch Papierfilter zu gehen pflegt, zu erleichtern, lässt man das Gemisch noch ¼ Stunde im Wasserbade von 70—80° C. stehen. Einige Tropfen mit einem Glasstabe herausgenommen, mit Wasser verdünnt und filtrirt werden mit einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Chininsalzes geprüft. Entsteht eine Trübung, so setzt man noch etwas weniges Chininsalz zu, rührt um und wiederholt die Probe, bis die Baryterde vollständig als schwefelsaures Barytsalz gefällt ist. Wäre Chlorbaryum nicht vorherrschend, so macht man nothwendig den Versuch auf unzersetztes und überschüssiges schwefelsaures Chininsalz, natürlich mit verdünnter Chlorbaryumlösung. Dieses Abmessen des genauen Zersetzungspunktes beider Salze ist etwas umständlich, aber von grossem

Werthe für die weitere Arbeit und für die Ausbeute, es ist aber auch erleichtert durch die Nachsicht der Pharmakopöe, eine unbedeutende Spur Schwefelsäure im Präparat zuzulassen.

Die ungefähr 80° C. heisse durchschüttelte Flüssigkeit wird nun durch ein nicht zu grosses Papierfilter in ein porcellanenes Kasserol gegossen und das Filter und der Bodensatz mit 20—30 Th. heissem Wasser nachgewaschen. Im vorliegenden Falle, wo nicht mit grossen Quantitäten gearbeitet wird, wandelt man ein Glaskölbchen in eine (Faraday'sche) Spritzflasche um, macht das Wasser darin kochend heiss und bläst es gegen die Wandung des Filters, bis das Ablaufende mit einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds geprüft nur noch eine geringe Trübung giebt. Man könnte im Ganzen noch weniger Wasser anwenden, doch der Umstand, dass heisse concentrirte Lösungen des chlorwasserstoffsauren Chinins grosse Neigung haben, in ein nicht krystallisirendes Salz überzugehen, lassen das angegebene Wasserquantum nothwendig erscheinen.



Spritzflasche (nach Faraday).

Das Filtrat stellt man vor Staub geschützt einen vollen Tag bei Seite. Nach dieser Zeit findet man es zu einer Masse aus sternförmig vereinten Nadeln erstarrt. Durch Neigung des Kasserols lässt man erst Mutterlauge in ein anderes Porcellangefäss ablaufen, und nachdem dies geschehen ist, schiebt man mittelst eines hörnernen oder porcellanenen Spatels die Krystalle zusammen, drückt sie sanft gegen die Gefässwandung, wobei sie die übrige anhängende Mutterlauge abgeben, und breitet sie dann auf einer porcellanenen Schüssel dünn aus, die man mit einer Scheibe Papier bedeckt vorläufig bei Seite setzt. Die Mutterlauge giebt man in das Kasserol zurück, lässt sie im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 45° C. auf ein halbes Volum eindampfen und stellt sie zur Krystallisation bei Seite. Die letzte Mutterlauge, die man aus dieser Krystallisation gewinnt und nicht selten etwas unkrystallisirbares Chininsalz enthält, lässt man auf einem flachen Teller ausgebreitet an einem kaum lauwarmen Orte abtrocknen. Sämmtliche Krystalle werden den zuerst gewonnenen zugegeben und bei einer Temperatur, welche 25° C. nicht überschreitet, getrocknet. Die Ausbeute aus 32 Th. schwefelsaurem Chininsalze beträgt circa 26 Th. Der Verlust ist sonst unbedeutend.

Enthält dagegen das Filtrat überschüssiges Chlorbaryum oder überschüssiges Chininsulfat, so muss man nicht nur die Krystalle des chlorwasserstoffsauren Chinins mit kaltem Wasser abwaschen, auch die letzte Mutterlauge ist zur Krystallisation nicht verwendbar. Diese und das Abwaschwasser vereinigt man und fällt daraus Chininhydrat mittelst Aetzammons, trocknet es an der Luft und hebt es zu anderen Zwecken auf. Die Ausbeute an krystallisirtem Chininhydrochlorat beträgt dann gegen 25 Th.

Im Handel stellt sich der Preis zwischen dem schwefelsauren Chinin und dem chlorwasserstoffsauren wie 8 zu 12. In Arbeit wurden genommen:

32 Gm. schwefelsaures Chinin (à Zollpfd. = 40 Thlr.) . .	7,7 Mark
9 Gm. Chlorbaryum . . .	0,03 „
320 Gm. destill. Wasser . .	0,1 „
Filter, Gefässe, Feuerung .	0,13 „
Ausbeute 26,6 Gm. chlorwasserst. Chinin =	7,96 Mark

Im Handel würde dieselbe Menge 9,6 Mark zu stehen kommen. Die Arbeit ist hier nicht in Anschlag gebracht.

Weniger Umstände macht die directe Darstellung aus Chininhydrat und Salzsäure. Das aus Chinarückständen gesammelte Chininhydrat (vergl. S. 451) oder das aus dem Chininsulfat durch Natroncarbonat abgeschiedene, noch feuchte Chininhydrat wird in annähernd ausreichender Menge in eine 25procentige Salzsäure, welche mit der 13—14fachen Menge destill. Wasser verdünnt und auf höchstens 30° C. erwärmt ist, auf einmal eingetragen. Nach 15 Minuten langem Stehen an einem lauwarmen Orte wird die Mischung bis auf circa 60° erwärmt und entweder etwas Chininhydrat oder verdünnte Salzsäure dazugegeben, bis die Flüssigkeit völlig neutral geworden ist oder eine sehr schwache Alkalität erlangt hat. Dann setzt man zur Krystallisation bei Seite. Um dem erzeugten Chininhydrochlorat volle Krystallisationsfähigkeit zu erhalten, darf die erwähnte Temperatur nicht überschritten werden. Auf 10 Th. jener 25procentigen Salzsäure ist das Chininhydrat aus 30 Th. Chininsulfat ausreichend. Die Ausbeute beträgt dann annähernd 26,6 Th., also ebensoviel wie in der vorhergehenden Bereitungsweise aus 32 Th. Chininsulfat, weil die ganze Lösung ohne allen Verlust in Hydrochloratkrystalle verwandelt werden kann. Die Mutterlauge lasse man aber langsam vor Staub geschützt bei einer Temperatur von höchstens 45° abdunsten. Sollte die Mutterlauge keine Krystalle ausgeben wollen, so ist es am besten, das Chinin daraus als Hydrat auszufällen.

Eigenschaften des Chininhydrochlorats.

Das officinelle Chininhydrochlorat bildet farblose, seidenglänzende, meist sternförmig vereinigte Nadeln wie das Chininsulfat. In kleinen Portionen dargestellt bildet es ein sehr weisses, aus feinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Es ist neutral oder kaum alkalisch, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, löslich in ungefähr 30 Th. Wasser von 15°, in 25 Th. von 17,5°, und in 2—3 Th. von 100°, in 3 Th. Weingeist und auch in 9 Th. Chloroform. (Chininsulfat ist in Chloroform nicht löslich.) Auf Platinblech erhitzt verbrennt es endlich ohne Rückstand. Es enthält Krystallwasser. Seine Formel ist

$$C^{40} H^{24} N^2 O^4, HCl + 4 HO \text{ oder } C_{20} H_{24} N_2 O_2, HCl + 2 H_2O$$

und entspricht also dem Chininsulfat. Es kann übrigens wie dieses als ein neutrales oder basisches Salz angesehen werden, je nach der Annahme der LIEBIG'schen oder der STRECKER'schen Constitutionsformel des Chinins (vergl. oben S. 452). Es existirt auch ein saures Chininhydrochlorat, welches aber nicht krystallisationsfähig zu sein scheint und eine gummiähnliche Masse darstellt.

Aufbewahrung.

Das krystallisirte Chininhydrochlorat ist in gut verstopften Glasgefässen aufzubewahren, weil es durch Verwittern 1 Aeq. Wasser verliert.

Prüfung des Chininhydrochlorats.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht in derselben Weise wie die des Chininhydrats. (S. 450.) Zur Prüfung auf Cinchonin mittelst Aethers nehme man 0,15 Gm. Chininhydrochlorat, 2 CC. Wasser, einige Tropfen Salzsäure, 2 CC. Salmiakgeist und 4 CC. Aether. Hier bei diesem Chininsalze kommt noch die Prüfung auf Verunreinigung mit Baryt, von welchem es völlig frei sein soll, und auf eine Verunreinigung mit Chininsulfat, von welchem die Pharmakopöe eine unbedeutende Spur zulässt. Eine Grenze des Wassergehalts hätte man wohl vorschreiben sollen, denn gerade eine Verfälschung mit Wasser wird oft practisirt. Durch Austrocknen im Wasserbade darf das krystallisirte Chininhydrochlorat höchstens 9 Proc. seines Gewichts verlieren, 1 Gramm des Salzes muss also beim Austrocknen mindestens 0,91 Gm. ausgeben.

Im Jahre 1872 sind eine Menge Vergiftungen durch Chininhydrochlorat dadurch vorgekommen, dass dieses im Handel bezogene Salz mit Morphinhydrochlorat (wahrscheinlich in Folge eines Versehens) vermischt war. Da dieser gefährliche Umstand sich möglicher Weise wiederholen kann, so ist es rathsam, auch in dieser Beziehung das Chininsalz zu prüfen. Man verdünnt circa 5 CC. einer gesättigten Ferridcyankaliumlösung mit 20—25 CC. destillirtem Wasser, giebt dazu 10—15 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 Tropfen reiner Salzsäure. Ist die Mischung eine klare bräunliche oder gelbgrünliche Flüssigkeit, so kann sie sofort als Reagens verbraucht werden. Ist sie wie gewöhnlich trübe oder dunkel gefärbt, so giesst man sie durch ein Filter. Dieses Reagens hält sich vor Licht geschützt lange Zeit. Verdorben ist es wieder trübe geworden, also in diesem Zustande leicht zu erkennen.

Von dem Chininhydrochlorat oder einem anderen Chininsalze, welches man auf einem glatten Bogen Papier zuvor durchmischt hat, nimmt man 0,05—0,1 Gramm in kleineren Partikeln und giebt es in einen Reagircylinder, wo man es mit mehreren CC. des Reagens übergiesst und nach dem Durchschütteln, wenn nicht alsbald Bläuung eintritt, 5 Minuten bei Seite stellt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit, war Morphin oder eine andere desoxydirende Substanz gegenwärtig, blau gefärbt. Um sicher zu gehen, wiederholt man den Versuch, nimmt aber dazu nur staubig-kleine Partikel des Chininsalzes.

Die blaue Farbenreaction gehört dem Morphin nicht allein an, auch einige andere Stoffe, welche auf Eisenoxyd desoxydirend wirken, erzeugen mit dem Reagens eine ähnliche Reaction, keine aber so schnell wie Morphin. Hat man eine blaue Farbenreaction erhalten, so kann man dann das Chininsalz näher auf seine Verunreinigungen oder Beimischungen untersuchen. Jedenfalls ist das Chininsalz dann verwerflich.

(Gerbsaures Chinin kann selbstverständlich auf diese Weise nicht geprüft werden.)

Anwendung.

Das Chininhydrochlorat wird wie das Chininsulfat angewendet, sein Chiningehalt ist aber um 1/7 grösser als im Sulfat.

Chininum sulfuricum.

Schwefelsaures Chinin. Chininsulfat. Chinīnum sulfurĭcum.
Sulfate de quinine. Sulfate of quinia.

Nadelförmige, schneeweisse, seidenglänzende, sehr zarte, biegsame Krystalle von stark bitterem Geschmack, löslich in ungefähr achthundert Theilen kaltem Wasser, in dreissig Theilen kochendem Wasser, sowie in sechzig Theilen Weingeist, auch sehr leicht löslich in angesäuertem Wasser, schwerer aber in Aether.

Zwei Gramme des schwefelsauren Chinins, in einem cylindrischen Gefäss mit zwanzig Cubikcentimetern destillirtem Wasser von 15° übergossen, werden kräftig geschüttelt, so dass eine emulsionsähnliche Flüssigkeit entsteht. Nach einer halbstündigen Maceration bei 15° werde filtrirt. Fünf Cubikcentimeter dieser filtrirten Flüssigkeit giesse man in ein Probirglas, dann setze man sieben Cubikcentimeter Salmiakgeist mit derjenigen Sorgfalt hinzu, dass sich beide Flüssigkeiten so wenig als

möglich vermischen. Wird nun das Glas mit dem Finger verschlossen und sanft gewendet, so muss alsbald oder kurze Zeit darauf eine völlig klare Flüssigkeit entstehen.

Im Uebrigen kann auf Reinheit wie beim Chinin geprüft werden.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das Chininsulfat ist das gebräuchlichste Chininsalz und wird in besonderen Fabriken aus chininreichen Cinchonarinden dargestellt. Bedeutende Chininfabriken giebt es in Amerika, England, Frankreich und Deutschland.

Darstellung des Chininsulfats.

Die Darstellung des Chinins beruht im Allgemeinen im Folgenden: In den Chinarinden befindet sich Chinin in Gesellschaft mit Cinchonin an Chinagerbsäure und Chinasäure gebunden. Aus dieser Verbindung wird es durch eine stärkere Säure, wie Schwefelsäure, Salzsäure getrennt. Zu diesem Zwecke werden die grob gepulverten Chinarinden mit Wasser, welches 0,5—1 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält, unter Digestion ausgezogen und aus diesen auf ein geringeres Volum reducirten Auszügen die Chinaalkaloide mit Natronhydrat, Kalkerde, gewöhnlich mit Natroncarbonat ausgefällt, weil in Natroncarbonatlösungen Chinin am wenigsten löslich ist. Der Niederschlag wird mit 70—80proc. Weingeist extrahirt, welcher Chinin sammt Cinchonin löst, der weingeistige Auszug mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, nach Behandlung mit thierischer Kohle der Weingeist im Vacuum abdestillirt und der wässrige Rückstand zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das schwerer lösliche Chininsulfat mit unbedeutend kleinen Mengen Cinchoninsulfat krystallisirt heraus, während die Mutterlauge hauptsächlich Cinchoninsulfat, welches schon in circa 70 Th. kaltem Wasser löslich ist, enthält. Die Krystallmasse, durch Pressen von der Mutterlauge gesondert, wird in Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst, nochmals mit thierischer Kohle digerirt, dann daraus das Chinin mit Natroncarbonat ausgefällt, der Niederschlag in heissem Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Bei diesem letzteren Acte bleibt ein anhängender Rest Cinchoninsulfat in der Mutterlauge. Ist das Chininsulfat etwa noch nicht völlig farblos oder enthält es noch Spuren Cinchonin, so wird es nochmals umkrystallisirt. Ist neben dem Chinin auch Chinidin vorhanden, so findet sich dieses ebenfalls in den Mutterlaugen, denn das neutrale Chinidinsulfat ist bereits in circa 100 Th. kaltem Wasser löslich.

Wird bei der Bereitung Benzin herangezogen, so wird der durch Natroncarbonat erhaltene Niederschlag mit warmem Benzin, welcher Chinin und Cinchonin löst, extrahirt und dann dem Benzinauszuge, nachdem das Cinchonin herauskrystallisirt ist, das Chinin durch verdünnte Schwefelsäure entzogen. Auf diese Weise wird die Chininsulfatlösung fast farblos und ziemlich frei von Cinchonin gewonnen, während dasselbe Benzin zu neuen Extractionen verwendbar bleibt.

Es existiren mehrere Chininbereitungsmethoden, welche nur das Verdienst haben, auf dem Papiere zu stehen, in die Praxis aber nie Eingang gefunden haben. Im Uebrigen bewahrt jede Chininfabrik besondere Bereitungsweisen als Fabrikgeheimniss, welche also nicht in die Oeffentlichkeit kommen.

Eigenschaften des officinellen Chininsulfats.

Das officinelle Chininsulfat oder schwefelsaure Chinin ist ein sehr weisses, zartes, lockeres, aus seidenglänzenden biegsamen Nadeln oder auch, jedoch nur selten, aus Blättchen bestehendes, geruchloses, aber sehr und anhaltend bitter schmeckendes Salz, welches beim Erwärmen phosphorescirt. Die Krystalle gehören dem monoklinischen System an. Es ist in 750—800 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, 25 bis 30 Th. kochendem Wasser, 65 Th. 90procentigem Weingeist, in 120 Th. verdünntem Weingeist, auch etwas in Aether löslich, aber unlöslich in Chloroform; die Lösungen reagiren neutral. In Wasser unter Zusatz von verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Die Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser schillert (fluorescirt) mit bläulicher Farbe. Bei 25 bis 30° und

auch bei längerem Liegen an der Luft verwittert es, wobei es an seinem Gewichte 11 Proc. Krystallwasser verliert. Bei einer Temperatur von 120° C. verliert es seinen ganzen Krystallwassergehalt (16,5 Proc.). Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Verlust seines ganzen Wassergehalts und bei weiterer Erhitzung wird es roth und verbrennt in der Glühhitze zuletzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das schwefelsaure Chinin wird je nach den herrschenden Ansichten als basisches oder neutrales Salz angesehen. Als basisch-schwefelsaures Salz erhält es die Formel $2(C^{20}H^{12}NO^{2})SO^{3}, HO + 7HO$ oder $\overset{+}{Ch}{}^{2}, SO^{3}, HO + 7HO$ (oder $2C_{20}H_{24}N_{2}O_{2}, SH_{2}O_{4} + 7H_{2}O$). Als neutrales Salz betrachtet, in welchem nämlich jene beiden Aequivalente Chinin durch 1 Aeq. Kali oder Natron vertreten (deplacirt) werden können, lautet die Formel $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, HO, SO^{3} + 7HO$ oder $\overset{+}{Ch}, SO^{3}, HO + 7HO$. Von diesem Krystallwasser verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure 6 Aeq., das 7. Aeq. bei einer Wärme von 120° C. Wird 1 Aeq. des schwefelsauren Chinins in der Lösung noch 1 Aeq. Schwefelsäure zugesetzt, so gewinnt man durch Krystallisation sauer reagirende 4seitige Prismen, das Chininbisulfat, als neutrales Salz von der Formel $C^{20}H^{12}NO^{2}, SO^{3} + 8HO$ (od. $C_{20}H_{24}N_{2}O_{2}, SH_{2}O_{4} + 7H_{2}O$) oder, als saures Salz betrachtet, von der Formel $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}, 2SO^{3} + 16HO$. Vergl. auch unter Chininbisulfat (S. 453).

Aufbewahrung des Chininsulfats.

Weil das Chininsulfat an der Luft verwittert und dadurch an Gewicht einbüsst, so ist eine Aufbewahrung in dicht verstopften Glas- oder Blechgefässen erforderlich.

Trotz einer solchen Aufbewahrung kann man annehmen, dass innerhalb 6 Monaten ein Gewichtsverlust von circa 2 Proc. stattfindet, besonders wenn die Gefässe nur zum Theil gefüllt sind.

Prüfung des Chininsulfats.

Die Wichtigkeit des Chininsulfats als Medikament, wie auch der hohe Handelspreis desselben machen stets eine Prüfung nothwendig. Zwar verkaufen die Droguisten dieses Salz unter Garantie der Reinheit desselben, es dürfte sich aber dennoch eine Prüfung bei jedem neuen Einkaufe empfehlen.

Die Prüfung, welche die Pharmakopöe zunächst vorschreibt, ist auf einen Gehalt von Cinchoninsulfat gerichtet und die Prüfung, für welche sie auf Chinin verweist, bezweckt den Nachweis einer Verunreinigung oder Verfälschung mit Salicin und Ammonsalzen. Die beiden letzteren Substanzen werden heute kaum noch im Chininsulfat angetroffen werden. Die Verunreinigung mit Cinchonin ist gerade keine seltene, sie dürfte aber in Spuren gegenstandslos sein. Von Wichtigkeit ist eine Verfälschung mit Wasser, welche zu den weniger seltenen gehört. Bei allen Verfälschungen muss man hier von der durch die Erfahrung bestätigten Ansicht ausgehen, dass das Verfälschungsmittel nie gleichmässig dem Chininsulfat beigemischt ist, dass man daher vor der Prüfung das Chininsalz in einem grösseren Gefässe kräftig durchschütteln muss. Als Beispiel diene folgender Fall aus der Praxis: In einer Blechbüchse mit 0,5 Kgm. Chininsulfat (aus Paris bezogen) ergab 1,0 Gm. der oberen Schicht beim 12stündigen Austrocknen im Wasserbade 0,87 Gm. Rückstand, hatte also 13 Proc. am Gewicht verloren. 1,0 Gm. aus der unteren Schicht ergab nach dem Austrocknen 0,83 Gm. Rückstand, also einen Gewichtsverlust von 17 Proc. Der Verdacht einer Beschwerung mit Wasser wurde dadurch rege, dass die Blechbüchse total vom Chininsulfat angefüllt war, sich also zwischen Chininsulfat und Deckel kein Spielraum für eine Mischung durch Schütteln vorfand.

Die Prüfung des Chininsulfats ist zunächst eine generelle, um überhaupt eine Verunreinigung oder Verfälschung zu erkennen, und dann eine specielle, um die Art der Verunreinigung oder Verfälschung entweder qualitativ oder quantitativ zu bestimmen, wenn dies gefordert sein sollte. Generelle Prüfung:

A. Circa 0,2 Gm. des Chininsulfats, entnommen aus dem wohl durchschüttelten Vorrathe, werden in einem trocknen Reagircylinder mit circa 3 CC. reiner concentrirt. Schwefelsäure übergossen. Unter sanftem Schütteln erfolgt in 1—2 Minuten eine farblose klare Lösung, welche im Verlaufe einer Stunde auch in diesem Zustande verharrt und, nach dieser Zeit mit einem 3—4fachen Volum destill. Wasser verdünnt, klar und farblos bleibt. Färbt sich die Lösung in conc. Schwefelsäure roth oder gelbröthlich, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Salicin oder Phloridzin vor. Eine Bräunung oder Schwärzung deutet auf Zucker, Gummi, Staub, eine grüne Farbe auf Aricin und Paricin, ein Aufbrausen beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure auf Oxalsäure oder ein Oxalat. Erfolgt hingegen keine vollständige Lösung, so kann Stärkemehl, Stearinsäure oder ein Stearinat vorhanden sein.

B. 0,1 Gm. des Chininsulfats wird in einem Reagircylinder mit 10 CC. absolutem Weingeist übergossen, durchschüttelt und unter sehr gelinder Erwärmung (bis circa 35° C.) gelöst. Die Lösung ist in 1—2 Minuten vollendet und erscheint farblos und völlig klar, bleibt auch nach dem Erkalten klar. Ist sie trübe oder sammelt sich in ihr ein Bodensatz, so können gegenwärtig sein: Ammonsulfat, Kalksulfat, Magnesiasalze, andere mineralische Stoffe, Gummi, Stärkemehl, Mannit. Diese Lösung bleibt auch klar nach Zumischung eines gleichen Volums officinellen Aethers oder eines halben Volums Schwefelkohlenstoffs. Im anderen Falle können in Weingeist lösliche Substanzen als Verfälschungen vorliegen.

C. 1,0 Gm. des Chininsulfats wird bei mittlerer Temperatur mit 10 CC. kaltem destill. Wasser übergossen, damit eine Minute durchschüttelt, nach 15 Minuten langem Beiseitestehen nochmals eine Minute durchschüttelt und nach Bestimmung der Temperatur an demselben Orte filtrirt. Von dieser Flüssigkeit werden 5 CC., war die Temperatur der Flüssigkeit 15° C., in einem Reagircylinder mit 7 CC. officineller Aetzammonflüssigkeit versetzt und nach Verschluss des Cylinders mit dem Zeigefinger durch sanftes Schütteln gemischt. War die Temperatur 16 oder 17 oder 18°, so sind 7,5 oder 8 oder 8,5 CC. Aetzammonflüssigkeit in Stelle der erwähnten 7 CC. zu verwenden. Eine die Grenzen der mittleren Temperatur überschreitende Wärme macht das Resultat des Experiments unsicher. Bei reinem Chininsulfat resultirt in jedem Falle eine klare Flüssigkeit, nicht aber bei Gegenwart von mehr als Spuren der Sulfate des Cinchonins, Chinidins, Cinchonidins. Die Spuren dieser Alkaloide, welche die Probe nicht angiebt, sind der Beachtung nicht werth. Vorstehende Chininprobe ist die KERNER'sche Prüfungsmethode, etwas modificirt und für die Praxis bequem gemacht. KERNER machte seine Methode im Jahre 1862 in der Zeitschrift für analytische Chemie bekannt. Die Pharmakopöe nahm sie in ihrer ursprünglichen Fassung auf, den Experimentator der Pein des Innehaltens einer Temperatur von 15° überlassend, und ohne alle Rücksicht auf den unbedeutenden, aber nicht zu umgehenden Gehalt des käuflichen Chininsulfats an Cinchoninsulfat. Die Probe stützt sich auf die grössere Löslichkeit des Chinins in Aetzammonflüssigkeit. Die anderen Chinaalkaloïde sind weit schwieriger oder kaum in Aetzammon löslich. Das Chininsulfat wird mit Wasser von 15° C. geschüttelt und macerirt. Bei dieser Temperatur nehmen 10 CC. Wasser 0,0133 Gm. Chininsulfat auf, bei Gegenwart der anderen Chinaalkaloide von diesen weit grössere Mengen und zwar annähernd Cinchoninsulfat 0,2 Gm., Chinidinsulfat

0,1 Gm., Cinchonidinsulfat ebenfalls 0,1 Gm. Jene geringe Menge Chinin wird von der Aetzammonmenge in allen Fällen gelöst, nicht aber die anderen Alkaloide, und Cinchonin am allerwenigsten, so dass schon geringe Spuren dieses Alkaloids erkannt werden können. Die Pharmakopöe hätte daher statt völlig klare Flüssigkeit sagen sollen eine klare oder fast klare Flüssigkeit. Spuren Chinidin und Cinchonidin, deren Löslichkeit in Aetzammon annähernd halb so gross ist wie die des Chinins, entgehen natürlich der Beobachtung. Die vorsichtige, unter besonderen Cautelen auszuführende Mischung des Filtrats mit der Aetzammonflüssigkeit, welche die Pharmakopöe angiebt, entspricht der KERNER'schen Ansicht, weil ein unter heftigem Schütteln ausgeführtes Mischen ein Entweichen von Ammon zur Folge haben könnte, hinreichend, das Resultat der Probe unsicher zu machen.

Mit Ausführung der vorstehenden Prüfungen A, B und C würde sich die eine oder andere Verunreinigung oder Verfälschung des Chinins ergeben. Erweisen sich diese drei Prüfungen in dieser Beziehung negativ, so kann man getrost das Chininsalz als unverfälscht und genügend rein ansehen, jedoch sollte man nie die Beachtung der unter 9 (S. 465) erwähnten Beimischungen unterlassen. Die specielle Prüfung des Chininsulfats hat den Nachweis folgender Substanzen zum Zweck:

1. Ungehöriger Feuchtigkeitsgehalt. Ein Gramm des Chininsulfats aus dem wohldurchschüttelten Vorrath wird in einem Porcellanschälchen 12 Stunden der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt. Der trockene Rückstand darf nicht weniger denn 0,86 Gm., der im Wasserbade verdampfbare Feuchtigkeitsgehalt also nicht über 14 Proc. betragen.

2. Fixe Stoffe. Auf Platinblech verkohlt und anhaltend geglüht, verbrennt Chininsulfat ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Im anderen Falle liegen Borsäure, Kalksalze, Magnesiasalze etc. vor. Brennt die mit conc. Schwefelsäure versetzte weingeistige Chininsulfatlösung mit grüngesäumter Flamme, so ist Borsäure gegenwärtig.

3. Salicin. Nach E. PAROT giebt man 1 Gm. Chininsulfat in eine kleine Retorte, setzt etwas Wasser zu, dann 2 CC. einer verdünnten Schwefelsäure, die auf 1 Volumen concentrirter Säure 4 Volumtheile reines Wasser enthält, und 4 CC. einer gesättigten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, worauf man unter Vermeidung alles Ueberspritzens destillirt. Die Dämpfe leitet man in ein gut abgekühltes Kölbchen, in welchem sich nur wenig destillirtes Wasser befindet. Eine Minute langes Kochen genügt bei dieser kleinen Menge, um das Salicin in salicylige Säure umzuwandeln und diese im Destillat zu sammeln. Setzt man dem gut umgeschüttelten Destillat einen Tropfen neutraler Eisenchloridlösung hinzu, so wird bei Gegenwart von Salicin eine mehr oder weniger intensiv violette Färbung eintreten. Diese Probe ergiebt die kleinsten Spuren Salicin. Die rothe Farbe der Chininlösung in conc. Schwefelsäure entscheidet nicht allein über die Gegenwart des Salicins, da eine Menge anderer Glykoside mit conc. Schwefelsäure eine ähnliche Färbung erzeugen.

Nach BOURLIER soll man 1 Gm. des Chininsalzes in ungefähr 15 Gm. reiner, mit $^1/_5$ Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure lösen und bis zum starken Kochen erhitzen. Die Flüssigkeit bleibt bei Abwesenheit des Salicins klar, wird im anderen Falle aber in Folge der Bildung des unlöslichen Saliretins opalisirend und zuletzt milchig (Salicin $= C^{26} H^{18} O^{14}$ zerfällt in Saliretin $= C^{14} H^6 O^2$ und Glukose $= C^{12} H^{12} O^{12}$). Setzt man der milchigen Flüssigkeit einige Tropfen gelöstes Kalibichromat hinzu und kocht, so färbt sich das Saliretin lebhaft rosenroth, während gleichzeitig die Flüssigkeit durch Reduction der Chromsäure eine smaragdgrüne Farbe annimmt. Wenn man nach der Bildung

des Saliretins abfiltrirt, die Chininbasen mit Aetzkali fällt und nun mit alkalischer Kupferoxydlösung die Glukose quantitativ bestimmt, so lässt sich daraus die Quantität des Salicins berechnen. 53 Th. Glukose entsprechen 100 Th. Salicin. Uebrigens lässt sich Salicin und das folgende Phloridzin mittelst verdünnter Aetznatronlauge aus dem Chininsalze ausziehen und aus der alkalischen Lösung nach Neutralisation mit Schwefelsäure durch Weingeist, worin sie löslich sind, absondern, um sie quantitativ zu bestimmen oder einer anderweitigen Untersuchung zu unterwerfen.

4. Phloridzin (Glykosid aus der Wurzelrinde unserer gewöhnlichen Fruchtbäume) dürfte kaum als Verfälschung des Chininsulfats vorkommen. Es verräth sich beim Uebergiessen des Chininsalzes mit conc. Salpetersäure, durch welche es in das flohfarbene, beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidende Nitrophloretin verwandelt wird. Phloridzinhaltiges Chinin unter einer Glasglocke mit einer Ammonatmosphäre in Berührung gebracht, färbt sich gelb, roth und zuletzt blau (Phlorizeïn-Ammon).

5. Ammonsalze. Sie werden an den Ammondämpfen erkannt, welche das mit Aetzkalilauge übergossene Chininsalz freilässt.

6. Rohrzucker, lösliches Stärkemehl, Milchzucker. Man löst circa 0,2 Gm. Chininsalz in 3 — 4 CC. conc. Schwefelsäure, erwärmt bis auf annähernd 80°, macht dann die Lösung mit verdünnter Aetzkalilauge alkalisch, filtrirt, versetzt mit kalischer Kupferlösung (siehe unter den Reagentien) und erwärmt. Bei Gegenwart von Zucker oder Stärkemehl, welche durch die Erhitzung mit Schwefelsäure in Glykose verwandelt sind, erfolgt Reduction des Kupferoxyds zu rothem Kupferoxydul. Milchzucker würde auch ohne Erhitzung mit Schwefelsäure dieselbe Reaction verursachen. Behufs Wägung des Zuckers mischt und digerirt man 1 Gm. des Chininsulfats mit 6 Gm. Barytcarbonat und der nöthigen Menge Wasser, lässt erkalten, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der Trockenrückstand ist Zucker nebst einer unbedeutenden Menge Chinin.

7. Cinchoninsulfat, Chinidinsulfat, Cinchonidinsulfat. Das Chininsulfat des Handels enthält häufig grössere Spuren Cinchoninsulfat und kleine Spuren der beiden anderen Sulfate und sollte man ein völlig davon freies Chininsulfat stets als eine Ausnahme von der Regel ansehen. Würde der Chininfabrikant diese gleichgültigen Verunreinigungen vollständig beseitigen, so müsste der Preis des Chininsulfats auch ein höherer werden. Es schliesst aus diesem Grunde die von der Pharmakopöe geforderte völlige Probehaltigkeit des Chininsulfats nach KERNER's Prüfungsmethode einigermaassen eine Rigorosität ein, welche anderen von der Pharmakopöe gestellten Forderungen wenig conform ist. Die sichere Bestimmung der Verunreinigung des Chininsulfats mit Cinchoninsulfat ergiebt sich, wenn man bei Befolgung der KERNER'schen Methode statt 7 CC. Aetzammonflüssigkeit 30 CC. in Anwendung bringt. Diese letztere Menge löst Chinidin und Cinchonidin, nicht aber Cinchonin. Das Cinchoninsulfat ist in 30 — 35 Th reinem Chloroform löslich, das Chinin und Chinidinsulfat fast unlöslich darin. Um also quantitativ den Gehalt zu prüfen, wird das Chininsalz zerrieben, mit Chloroform extrahirt, das Chloroform nach Zusatz von Wasser abgedampft, der Rückstand eingetrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Aetzammon gefällt und der Niederschlag gesammelt, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, dann mit absolutem Aether abgewaschen und wieder gewogen. Aether löst anhängendes Chinidin und Chinin. Der von dem Chloroform nicht gelöste Theil wird getrocknet, in der 5fachen Menge angesäuertem Wasser gelöst und mit Ammonoxalat im Ueberschuss versetzt. Es fällt vorzugsweise Chininoxalat aus, das in der Lösung bleibende Chinidinoxalat

wird durch Aetznatron gefällt etc. Hierbei hat man jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, dass auch neben dem Chinidinoxalat etwas Chininsalz in Lösung bleibt. Zur quantitativen Bestimmung der anderen dem Chininsulfat beigemischten Chinaalkaloide lässt sich übrigens die KERNER'sche Prüfungsmethode sehr gut verwenden. Man wägt zu diesem Zwecke 2 oder 3 Gm. des Chininsulfats ab, schüttelt und macerirt sie eine Stunde mit 100 CC. Wasser von mittlerer Temperatur, bringt das Ganze auf ein Filter und wäscht das Chininsalz noch mit 50 CC. kaltem Wasser aus oder bis das Filtrat die Probe mit Aetzammon aushält. Das dem Maasse nach bestimmte Filtrat dampft man bis auf ein halbes oder ein Drittel-Volum ab, lässt es erkalten und fällt es mittelst eines geringen Ammonüberschusses aus. Nach einstündigem Stehen sammelt man den Niederschlag in einem tarirten Filter, wäscht ihn mit möglicht wenig kaltem Wasser ab und trocknet ihn zuerst durch Pressen zwischen Fliesspapier, zuletzt über Schwefelsäure. Hatte man 150 CC. Filtrat, so repräsentirt das Gewicht des Niederschlages minus 0,173 Gm. den Gehalt an Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin. Dieser Gehalt mit 1,23 multiplicirt, ergiebt den annähernden Gehalt von Sulfaten des Cinchonins, Chinidins und Cinchonidins im Chininsulfat.

8. **Aricinsulfat.** Aricin ($C^{46} H^{26} N^2 O^8$) ist ein Alkaloid aus der falschen Calisayarinde, der blassen Jaënchina oder Tenchina. Sein bitterer Geschmack entwickelt sich im Munde allmälich und wird hinterher brennend und scharf. Das neutrale Sulfat krystallisirt aus weingeistiger Lösung wie das Chininsulfat (die wässrige Lösung ist nicht krystallisirbar, sondern gallertartig). Die saure Sulfatlösung schillert wie die des Chinins bläulich. Aricin ist in Aether und Aetzammon löslich. Es wird nach PELLETIER und CARIOL durch conc. Schwefelsäure mit gesättigt grüner Farbe gelöst (welche Reaction WINCKLER nur dem unreinen Aricin zugesteht).

9. **Strychninsalze, Morphinsalze.** Diese beiden giftigen Alkaloidsalze, welche nur als zufällige und durch Versehen mögliche Beimischungen des Chininsulfats vorkommen können, erwähne ich, damit der Apotheker bei Prüfung des Chinins derselben stets gedenken soll. Dem Chininhydrochlorat beigemischtes Morphinhydrochlorat hat im Jahre 1872 mehrere Opfer gefordert und einige Apotheker ins Unglück gestürzt. Die Prüfung auf dieses Opiumalkaloid ist oben S. 459 bereits angegeben. Eine Beimischung von Strychninsalz zum Chininsulfat, welche das Leben zweier Menschen forderte, constatirte man vor mehreren Jahren in Belgien. Bezogen war das Chininsulfat aus Paris. Die Andeutung der Gegenwart von Strychnin kann gleichzeitig neben der Prüfung auf Gegenwart des Morphins geschehen, indem man die unter Erwärmen bewirkte Lösung des Chinins in mit 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser mit dem S. 459 angegebenen Reagens aus Ferridcyankalium tingirt und bis zum Aufkochen erhitzt. Bei Gegenwart von Strychnin stellt sich eine gesättigt grüne Färbung ein. Reine Chininlösung verändert unter denselben Umständen ihre Farbe unbedeutend.

Ueber die chemischen Verhältnisse des Chinins und der Chinaalkaloide wird das Wichtigste unter *Cortex Chinae* Erwähnung finden.

Anwendung des Chinins und Chininsulfats.

Chinin und seine Salze sind für die mikroskopische Vegetation ein deleteres Gift und daher ein die Gährung störendes, fäulnisswidriges, antiseptisches Mittel. Starke Bitterstoffe haben eine ähnliche Wirkung, dennoch werden sie darin vom Chinin übertroffen. Seine Anwendung ist also da angezeigt, wo die Zurückhaltung der Bildung mikroskopischer Wesen oder die Zerstörung derselben einen Heilerfolg verspricht. Daher ist es ein vortreffliches Mittel bei Diphtheritis, Keuchhusten, Trichinosis, selbst auch in Einreibungen gegen Scabies. Seit dem

Jahre 1866 habe ich in dem pharmac. Kalender unter dem Rubrum Gegengifte bei Trichinosis Chinin empfohlen, trotzdem man beobachtet hatte, dass unter dem Mikroskop die Trichine in einer Chininsolution zu vegetiren vermöge. Eine Fliege vegetirt auch eine Zeitlang auf einem Quassiaaufguss, dennoch ist Quassiabitter ein letales Gift für Fliegen und ähnliche kleine Insekten. Die Generation der Trichine wird durch Chinin total gestört. Die Muttertrichine mag immerhin das Geburtsgeschäft besorgen, die junge Brut hört aber auf, ihrer Bestimmung zu folgen, stirbt ab oder wird mit den Fäces abgeschieden. Da Chinin roborirend wirkt und die Darmabsonderungen beschränkt, so ist die Verbindung mit einem drastischen Laxans empfehlenswerth, besonders mit *Extractum Colocynthidis*. Da das Geschäft der Muttertrichinen in dem Verdauungswege sich bis zu zwei Wochen hinzieht, so wird Chinin sowohl bei Beginn der Trichinosis als auch bei völliger Entwickelung dieser Vergiftung gute Dienste leisten. Gegen Muskeltrichinen ist es natürlich ein ohnmächtiges Mittel. Chinin lässt sich ferner als Praemuniens der Trichinosis benutzen, um so mehr, als es nie Schaden verursacht. (Die Fälle, wo der Chiningebrauch contraindicirt ist, werde ich weiter unten erwähnen.) Man ist genöthigt, rohen Schinken oder Speisen aus Schweinefleisch zu geniessen, ohne dass durch eine vorherige Prüfung die Abwesenheit von Trichinen constatirt wurde. Will man der Angst, der Trichinosis zu verfallen, überhoben sein, so nehme man einige Tage Chinin (täglich 0,3—0,5 Gm. in Dosen zu 0,1 Gm.) Für diesen Zweck empfehle ich meine unten als Cholerapräservativ empfohlenen Pillen. Bei Trichinosis ist folgendes Recept der Beachtung werth: *Rp.* Chinini sulfurici 2,5; Acidi hydrochlorici Gutt. 8; Extracti Colocynth. 0,5; Extracti Trifolii 3,0; Rad. Althaeae pulv. 0,5; Rad. Gentianae pulv. q. s. M. f. pil. No. 50. S. Anfangs zweistündlich, später vierstündlich zwei Pillen. Erfolgt etwa zu heftiger Stuhlgang, so höre man mit diesen Pillen einige Tage auf und fahre mit Gabe der unten bemerkten eisenhaltigen Chininpillen fort.

Chinin ist ein Gift für kleinere Thiere, sowohl für kalt-, wie warmblütige Thiere, und für Insecten und alle unangenehmen Parasiten. Dem Benzin, womit man Wanzen und Kleiderläuse vertilgen will, setze man etwas Chininhydrat hinzu und man erreicht den Zweck sicher. *)

Innerlich genommen äussert das Chinin verschiedene Wirkung. Abgesehen davon, dass es einige Personen giebt, welche von einer Idiosyncrasie gegen Chinin nicht frei sind, dass Chinin bei Herzfehlern, Hyperaemie und entzündlichen Zuständen nicht vertragen wird, so ist das Chinin ein Cardinalmedicament, was in allen Krankheiten, welche auf Schwäche oder ungenügenden Functionen geschwächter Organe beruhen, Hilfe und zwar sichere Hilfe leistet. Für alle diese Fälle giebt man es nur in kleinen Dosen zu 0,05—0,1—0,15 Gramm 2—4 Mal täglich. Die Wirkung ist aber um so sichtbarer, wenn es mit Eisen verbunden ist. Der Gebrauch beansprucht 2—6 Wochen Zeit. In diesen kleinen Dosen und mit Eisen (jedoch nur mit Eisenoxyd) verbunden wirkt es als ein mächtiges Roborans nach jeder Richtung hin. Als Stomachicum gebe man es zweimal des Tages je zu 0,05 Gm. in der Verbindung, wie die von mir componirten Pillen angeben. Es befördert den Verdauungsprocess gerade nicht, wohl aber die Secretion des Verdauungssaftes. Zur Stärkung der Schleimhäute der Respirationswege (bei veralteten Katarrhen) ist ein wiederholt

*) Obgleich Chinin für die mikroskopischen Organismen ein Gift ist, so verhindert diese Eigenschaft die Bildung schleimiger Algen in wässrigen Chininlösungen nicht. Zu diesem anomalen Verhalten haben wir in der Arsenigsäure ein Pendant (vergl. unter Liq. Kali arsenicosi). Auffallend ist die Uebereinstimmung beider Körper in dieser Hinsicht und der Parallelismus ihrer therapeutischen Verwendung.

wochenlanger Gebrauch von täglich 0,15—0,2 Gm. (verbunden mit Eisen) erforderlich. Man giebt es bei Hautkrankheiten (zu 0,05—0,1 Gm. zwei- bis dreimal täglich, ein bis drei Wochen), bei Wassersucht, ferner bei krampfhaften Leiden, als Prophylacticum der Cholera und des Typhus, bei Rheumatismus, Kopfschmerz, Zahnschmerz, kalten Füssen, Haemorrhoidalleiden jeder Art, Epilepsie, Nervenleiden aller Art, Asthma, Helminthiasis, chronischem Durchfall, Hysterie, Bleichsucht, Mückensehen, amaurotischer Gesichtsschwäche, Gliederzittern, in cachectischen Zuständen, in der Reconvalescenz, nach starkem Säfteverlust, Eiterergiessungen, Verwundungen etc., in allen Fällen, wenn keine Contraindication vorliegt, mit Eisenoxyd in löslicher Form verbunden.

Chinin ist ferner das kräftigste Antiperiodicum, was wir kennen. Daher ist es ein specifisches Heilmittel aller intermittirenden Krankheiten, in Sonderheit des Wechselfiebers und aller Arten Krankheiten, welche sich als verlarvte Wechselfieber erachten lassen. Gewöhnliche Wechselfieber dürfen nicht eher als nach Verlauf von 3—4 Anfällen mit Chinin vertrieben werden, da leicht Störungen in den Funktionen des Magens und der Abdominalorgane erfolgen, welche für den Fieberkranken gefährlich werden können. Bei Febris intermittens perniciosa ist allerdings sofort Chinin (1,0—2,0 Gm. Chininsulfat) zu geben. Die Dosis Chininsulfat für einen erwachsenen Fieberkranken ist täglich in der fieberfreien Zeit 0,3—0,4 Gm., bei 4tägigem Fieber doppelt soviel auf einmal, bei gleichzeitigem Magendrücken, Schwere im Unterleibe, überhaupt gastrischen Beschwerden in 2—3 Mal gebrochener Dosis auf den fieberfreien Tag vertheilt. Der Gebrauch kann zur Vermeidung von Recidiven 1½—3 Wochen fortgesetzt werden. Gegen Recidive zeigt es sich oft machtlos, aber doch wiederum sehr wirksam, wenn es mit Eisen und Aromaticis verbunden wird. Wegen des ungemein bitteren Geschmacks nehmen kleine Kinder sehr schwierig Chinin, und in Pillenform lässt es sich auch nicht anwenden. Bei Kindern von 2—5 Jahren habe ich Chininpillen lackirt (mittelst Tolubalsamtinktur) und je eine Pille in einer gekochten Pflaume (Zwetsche) verhüllt, eingegeben. Kleineren Kindern applicirt man das Chinin auf zweierlei Weise, entweder in *Mixtura oleoso-balsamica* (1,0 auf 50,0) gelöst und auf Wirbelsäule und Magengegend Morgens und Abends eingerieben, oder im Klystier (0,1—0,15 Chininsulfat gelöst in 75,0 Wasser und 25,0 Essig) oder im Suppositorium (0,2 Chininsulfat, 1,0 Cacaoöl, 0,25 Cera flava). Während die erstere Application unter 5 Fällen einmal die Wirkung versagte, liess letztere niemals im Stich. Bei Kindern wartet man drei Fieberanfälle ab, ehe man zum Gebrauch der Einreibung oder des Clysma schreitet.

Dieses Clysma mit doppelt soviel Chininsulfat und ebensoviel Eisenchloridflüssigkeit ist das beste Mittel gegen Ascariden.

Bei intermittirenden Neuralgien, Typhus recurrens, Pneumonie, Brustfellentzündung, acutem Rheumatismus, einseitigem Gesichtsschmerz, Abdominaltyphus ist die Gesammtdosis auf den Tag 0,75—1,0—1,5 und mehr.

In starken Dosen wirkt das Chinin beschwerend und die Verdauung störend, in Dosen von circa 1,0 Gm. und mehr wirkt Chinin auf das Gehirn und ruft Symptome des Betrunkenseins (Chininrausch) hervor. Dosen von 3—5 Gm. rufen Vergiftungssymptome hervor. Bei manchen Personen bewirkt der Chiningebrauch selbst bei kleinen Gaben vorübergehende Taubheit, Ohrensausen, seltner Gesichtstrübung, Stottern, Abnahme der Tastempfindung, Herzklopfen. In diesen Fällen dürfen öftere und nur kleinere Dosen Chinin versuchsweise verabreicht oder es muss ein anderes Amarum (z. B. Salicin) substituirt werden.

Dass der längere innerliche Gebrauch des Chinins der Gesundheit schade, dass es Wassersucht oder Milzanschwellungen oder eine sogenannte China-

Cachexie, Cinchonismus bewirke, scheinen mir dem Aberglauben stark verwandte Ansichten, wenn ich meinen Erfahrungen trauen darf. Im Fieberjahre 1832 habe ich als ein junger Mann von 16 Jahren, nachdem ich 1 Jahr hindurch am kalten Fieber laborirt hatte, 2½ Monate hindurch jeden Tag eine Dosis von 0,3 Gm. Chininsulfat genommen und war endlich an die Bitterkeit so gewöhnt, dass ich einen Theelöffel trocknen Chininsalzes auf die Zunge schüttete und ohne Widerwillen trocken verschluckte. Dieser Chiningebrauch hat keine Störung in meinem Wohlsein veranlasst. Seit dem Jahre 1850 gebrauche ich Chinin (in der unten angegebenen Pillenform) nicht nur bei jedweder Unpässlichkeit und Krankheitserscheinung, sie mag einen Namen haben, welche sie will, viele Wochen lang als Prophylacticum bei herrschender Cholera und Typhus; ich bediene mich des Chinins auch in Stelle eines diätetischen Roborans, wo Andere ein Glas Wein, Grogk, Bier trinken bei und nach angestrengten Arbeiten, vor und während der Reisen, bei widrigem Wetter (durchschnittlich 0,2 Gm. den Tag über), ohne dass sich bis heute irgend ein Symptom jener Krankheiten, welche als Folgen übermässigen Chiningebrauchs angegeben werden, eingefunden hätte. Da auch in meiner Familie seit jener Zeit viel Chinin verbraucht wird und ich viele Leute, welche von den Aerzten als Todescandidaten aufgegeben waren, durch längeren und öfter wiederholten Chiningebrauch dem Leben wieder zugeführt habe, ohne je die angeblichen schlimmen Nachwirkungen beobachtet zu haben, so scheinen diese letzteren wohl nur auf unrichtigen Beobachtungen zu basiren. Allerdings muss ich darauf hinweisen, dass ich das Chinin in den allermeisten Fällen in Verbindung mit Eisenoxyd verabreicht habe. Der Cinchonismus ist übrigens kein Phantom, denn die Arbeiter in Chininfabriken leiden häufig an Ausschlägen an Armen und Beinen, Anschwellung der Genitalien, der Augenlider, Nasenschleimhäute, Lippen etc. zuweilen verbunden mit gelindem Fieber und gastrischen Beschwerden. Dieser Cinchonismus ist wohl nur dem Staube der Chinarinden und des Chinins zuzuschreiben.

Von den Chininverbindungen ist das Chininsulfat das billigste und auch gebräuchlichste. Die Ansicht, dass das Chinin mit dieser oder jener Säure verbunden, sich wirksamer erweise oder besondere Wirkungen hervorrufe, wird wohl nur eine Illusion bleiben. Sicher ist es, dass das Tannat ein Präparat von der geringsten Chininwirkung ist.

Das beste Geschmackscorrigens für Chinin ist Chloroform.

Die hypodermatische Anwendung ist viel versucht worden, jedoch erfolgen in vielen Fällen Schmerzhaftigkeit der Injectionsstelle, nicht selten auch Entzündung und Abscedirung oder Schorfbildung derselben. Die Injectionslösung besteht aus 1,0 Gm. Chininsulfat, 9,0 Gm. destill. Wasser und soviel (5) Tropfen Salzsäure, als innerhalb 5 Minuten ausreichen, das Chininsalz in Lösung zu bringen. Die BERNATZIK'sche Flüssigkeit wird aus 10,0 Chininsulfat, 3,5 Salzsäure und 16,5 Wasser dargestellt.

Dosen für Clysma sind in Grammen 0,2—0,5—1,0, für ein Suppositorium 0,25—0,5 (Ol. Cacao 4, Cera flava 1).

Zu Einspritzungen in die Nase (bei Heufieber) 1,0 auf 500,0 Wasser.

Für die als Prophylacticum bei herrschender Cholera und Typhus vielseitig erprobten und von mir fast in allen Fällen, wo der Gebrauch von Chinin indicirt war, angewendeten Pillen *(Pilulae Chinini cum Ferro)* gebe ich folgende Formel:

Rp. Chinini sulfurici 10,0,
Liquoris Ferri sesquichlorati 3,0 (Gutt. 50),
Acidi hydrochlorici Gutt. 20,
Extracti Trifolii 8,0,
Glycerini Gutt. 30,
Rad. Althaeae pulv. 1,0,
Rad. Gentianae pulv. q. s.
Misce. Fiant pilulae ducentae (200).
S. Als Cholera- und Typhusprophylacticum täglich 2—3 Mal zwei Pillen.

Dispensation.

Ueber die Dispensation des Chininsulfats in Betreff der technischen Recepturverhältnisse wären folgende Umstände zu erwähnen. Verschreibt der Arzt eine Mixtur aus Chininsulfat und wässriger Flüssigkeit bestehend, ohne den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu bemerken, so ist es allgemeiner Usus, das Chininsulfat in klarer Lösung zu verabfolgen und zwar auf je 0,05 Gm. Chininsulfat einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, auf 1,0 Gm. Chininsulfat also 20 Tropfen dieser Säure zuzusetzen. Treten in die Mischung saure Zuckersäfte ein, so genügt auch wohl die Hälfte der verdünnten Säure. Hierbei ist zu beachten, dass man dieselbe nicht direct auf das in die Flasche eingetragene Chininsalz auftropft, sondern dieses zuvor mit etwas Wasser oder dem vorgeschriebenen Syrupus zu durchmischen hat. Im anderen Falle bildet sich aus dem Chininsalz und der Säure eine feste Masse, welche oft eine halbe Stunde Zeit beansprucht, um in dem später zugesetzten Wasser in Lösung überzugehen.

Wird das Chininsulfat mit *Succus Liquiritiae*, Schleimsubstanzen (Traganth, Salep), gerbstoffhaltigen Substanzen in Mixturen verbunden, so ist es nothwendig, das Vehiculum (das Wasser) in zwei Hälften zu verwenden, mit der einen Hälfte das Chininsalz unter Beihilfe der verdünnten Säure zu lösen, mit der anderen Hälfte des Vehiculum die vorerwähnten Substanzen zu vermischen und dann beide Flüssigkeiten zu vereinigen. Im anderen Falle bilden sich gewöhnlich klümprige oder zähe oder flockige oder fadenähnliche, höchst unappetitliche Abscheidungen.

In Pulvern wird Chininsulfat gemeiniglich mit Zucker vermischt. Hierbei ist es nothwendig, die Mischung unter nur leisem Druck des Pistills auszuführen. Bei starkem Druck setzt sich das Chinin mit Zucker wie Harz an die Reibfläche und ist dann schwer davon zu lösen.

In Pillen mit Extracten resultirt in den allermeisten Fällen eine bröcklige Masse, aus welcher sich keine Pillen formiren lassen. Dieser Uebelstand wird leicht gehoben durch Zusatz einer geringen Menge Säure, z. B. auf 1,0 Gm. Chininsulfat circa 5 Tropfen Salzsäure oder 0,3 Gm. Weinsäure. Ausserdem ist ein Zusatz von einigen Tropfen Glycerin sehr geeignet, der Masse Plasticität zu verleihen. Auf 10,0 Gm. Pillenmasse nehme man 5 Tropfen Glycerin.

Sogenanntes versüsstes Chinin, *Chininum dulcificatum*, welches vor einigen Jahren empfohlen wurde, ist eine Verbindung des Chinins mit Glycyrchizin. Es wird durch Fällung von gelöstem *Succus Liquiritiae*, welcher mit Aetzammon schwach alkalisch gemacht ist, durch Chininsulfatlösung dargestellt.

Chininum tannicum.

Gerbsaures Chinin. Chinintannat. Chininum tannicum.
Tannate de quinine. Tannate of quinia.

Nimm: Schwefelsaures Chinin einen (1) Theil. Nachdem es unter Beihülfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in dreissig (30) Theilen destillirtem Wasser gelöst ist, tröpfele man allmälig drei (3) Theile Gerbsäure, welche vorher in dreissig (30) Theilen kaltem Wasser gelöst sind, hinzu.

Dann stelle man die Mischung an einen kalten Ort, damit der Niederschlag sich absetze, welchen man nun in einem Filter sammelt und nach dem Auswaschen mit einer geringen Menge Wasser bei sehr gelinder Wärme trocknet.

Es sei ein gelbliches amorphes Pulver von eigenthümlichem Geruch, bitterem, zusammenziehendem Geschmack, schwer in Weingeist, sehr schwer in Wasser löslich; mit Wasser erhitzt balle es sich zusammen.

Geschichtliches. Diese seit der Zeit der Entdeckung des Chinins bekannte Verbindung wurde erst später, vor circa 20 Jahren, von Barreswil, einem Französischen Arzte, in den Arzneischatz eingeführt, nachdem es schon von Ronander in Stockholm auf Anrathen Berzelius' im Jahre 1830 (irrthümlicher Weise) als ein vorzügliches Fiebermittel empfohlen war.

Darstellung. Die Darstellung des Chinintannats muss nothwendig im pharmaceutischen Laboratorium zur Ausführung kommen und streng nach der von der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift, damit man eines Präparats von bestimmtem Gehalt versichert ist. Nach anderen Vorschriften gewinnt man ein ähnliches, aber nicht dasselbe Präparat. Die officinelle Gerbsäure (Gallusgerbsäure) geht mit Chinin nicht nur quantitativ verschiedene, in Wasser kaum lösliche Verbindungen ein, sie hat auch die Eigenthümlichkeit, sowohl Chinin, wie Gerbsäure im Status nascendi bis zu einer gewissen Grenze auf die sie constituirenden Partikel niederzuschlagen. Daher kommt es, dass man aus einer Chininlösung das Chinin mit verschiedenen Mengen Gerbsäure vollständig fällen kann. Die Vorschrift der Pharmakopöe ermangelt übrigens jeder stöchiometrischen Unterlage und ist daher mehr eine empirische als eine theoretisch berechnete. Neben Chinin und Gerbsäure geht auch etwas Schwefelsäure in die Verbindung über, es kann daher eine völlige Entfernung der Schwefelsäure aus dem Niederschlage vermittelst Auswaschens mit Wasser nicht erreicht werden. Will man diese Schwefelsäure in dem Niederschlage auf das geringste Maass reduciren, so ist es rathsam, das Chininsulfat nicht mittelst verdünnter Schwefelsäure, sondern mittelst wenig Essigsäure in der vorgeschriebenen Menge Wasser in Lösung überzuführen.

Die Lösungen des Chininsulfats und der Gerbsäure werden kalt unter Umrühren gemischt. Es entsteht sofort ein ziemlich weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen auf ein vorher mit Wasser angefeuchtetes Filter gebracht und ungefähr mit einem dreifachen Volum kaltem destill. Wasser ausgesüsst wird. Hatte man Essigsäure zur Lösung des Chininsulfats benutzt, so genügt auch ein gleiches Volum Wasser zu diesem Zwecke. Das Filter mit dem Niederschlage wird auf einer Lage Fliesspapier, welche auf Ziegelsteinen ausgebreitet ist, auseinandergelegt, der Niederschlag auf der Filter-

scheibe ausgebreitet und nun an einem lauwarmen Orte (30° C.) geschützt vor Ammondämpfen vollständig trocken gemacht. Er schrumpft dabei auf den 25. Theil seines Volums ein. Bei einer Wärme über 40° tritt leicht eine theilweise Schmelzung des halbfeuchten Präparats ein und es wird braun. Zerrieben bewahrt man es in verstopften Glasflaschen. Die Ausbeute beträgt aus 10 Th. Chininsulfat und 30 Th. Gallusgerbsäure 34 Theile.

Eigenschaften des officinellen Chinintannats.

Das officinelle Chinintannat, an einem nur lauwarmen Orte getrocknet und zerrieben, bildet ein schwach gelblich-grau-weisses, amorphes Pulver, welches aus annähernd 21 Proc. Chinin, 74 Proc. Gallusgerbsäure und 5 Proc. Wasser besteht, geruchlos und von mässig adstringirendem und bitterem Geschmack ist. Es löst sich in circa 800 Th. kaltem und 30 Th. kochendem Wasser, leichter in kaltem Weingeist, von welchem es 40—50 Th. bedarf. Von heissem Weingeist bedarf es 2—3 Theile. Die weingeistige Lösung ist gelblich.

Die chemische Formel des nach obiger Vorschrift gewonnenen Chinintannats würde sein:

$$C^{40}H^{24}N^2O^4, 5HO, 2C^{54}H^{19}O^{31}.$$

Prüfung.

Eine Prüfung des Chinintannats ist nicht von der Pharmakopöe angegeben, obgleich die Bestimmung und Constatirung des Chiningehalts ein wesentliches Erforderniss bilden. Behufs dieser Bestimmung kann man in folgender Weise verfahren. Ein Gramm des Präparats wird in einem Mörser mit 5,0 Gm. präparirter Bleiglätte und 10,0 Gm. Wasser innig gemischt und das Gemisch nach dem Eintrocknen im Wasserbade zerrieben, mit Weingeist extrahirt, der Weingeistauszug in gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand gewogen. Er darf nicht unter 0,22 Gm. herabgehen. Dieser Rückstand mit 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 5 CC. Wasser aufgenommen, ergiebt eine fluorescirende Flüssigkeit. Davon 10 Tropfen mit 10 CC. Aetzammon gemischt liefern eine klare Lösung, im anderen Falle liegt eine starke Verunreinigung mit Cinchonin vor.

Anwendung des Chinintannats.

Das Chinintannat vereinigt die Wirkungen des Chinins und der Gerbsäure und lässt die des Chinins sich nur langsam entwickeln. Daher eignet sich diese Chininverbindung da, wo man eine allmälige, also roborirende Wirkung des Chinins beabsichtigt. Bei intermittirenden Krankheiten, wo eine schnelle Chininwirkung erwünscht ist, bleibt seine Anwendung also eine verfehlte. Als Roborans bei Diarrhöe, gegen Nachtschweiss, giebt man es zu 0,2—0,3—0,5 Gramm dreimal täglich in Pulvern oder Pillen. Aeusserlich hat es in Haarpomaden als Mittel gegen das Haarausfallen Anwendung gefunden.

Chininum valerianicum.

Baldriansaures oder valeriansaures Chinin. Chininvalerianat. Chinnīum valerianĭcum. *Valérianate ou Valerate de quinine. Valerianate of quinia.*

Weisse glänzende Krystalle von sehr bitterem Geschmack, schwach nach Baldriansäure riechend, neutral, in ungefähr hundert Theilen kaltem Wasser, in vierzig Theilen heissem Wasser, in sechs Theilen Weingeist

und etwas schwer in Aether löslich. Die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vermischt fluorescirt.

Im Wasser gelöst darf es durch Chlorbaryum nicht oder nur unbedeutend getrübt werden.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches. Die Einführung dieses überflüssigen Chininsalzes verdanken wir dem Prinzen LOUIS-LUCIAN BONAPARTE, Sohn LUCIANS B., Fürst von Canino, welcher gefunden haben soll, dass das Chininvalerianat das Nervensystem fast gar nicht derangire und die unangenehmen Nebenwirkungen des Chininsulfats nicht zur Folge habe. Bekanntlich derangirt Chininsulfat kein Nervensystem und die Nebenwirkungen des Chinins, welche nicht von Hause aus illusorische sind, erfolgen nach jedem Chininsalz in entsprechend starker Gabe.

Darstellung des Chininvalerianats. Wie es scheint, und bei genauer Erwägung des Textes der Pharmakopöe, muss das krystallwasserlose Chininvalerianat, wenn überhaupt ein krystallwasserhaltiges existirt, als das officinelle angesehen werden, denn im anderen Falle wäre des Verwitterns an der Luft Erwähnung geschehen.

Die Darstellung des Chininvalerianats im pharmaceutischen Laboratorium ist lohnend. 40 Th. Chininsulfat werden in einer Mischung aus 600 Th. destill. Wasser und 35 Th. verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung, wenn nothwendig, durch ein mit Wasser zuvor durchfeuchtetes lockeres Baumwollenbäuschchen colirt, mittelst eines Ueberschusses Natroncarbonat- oder Natronhydratlösung ausgefällt, der aus Chininhydrat bestehende Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, nun noch feucht mit 100 Th. Weingeist gemischt und unter gelinder Erwärmung gelöst, die Lösung dann mit einem Gemisch aus 11 Th. officineller Valeriansäure und circa 20 Th. Weingeist oder mit soviel jener Säure versetzt, dass eine neutrale oder schwach saure Reaction resultirt. Nachdem noch 100 Th. warmes destill. Wasser hinzugesetzt sind, giesst man die noch warme Flüssigkeit auf Porcellantellern in 1 Ctm. hoher Schicht aus und überlässt sie an einem staubfreien, circa 25°, höchstens 30° warmen Orte der freiwilligen Verdunstung. Die Chininvalerianatlösung hinterbleibt je nach der Dauer der Verdunstung in zarten nadelförmigen prismatischen oder schief rhombischen tafelförmigen Krystallen, welche man sammelt und in verstopften Gläsern aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt circa 39 Th. Die Krystalle enthalten nur 1 Aeq. Constitutionswasser, aber kein Krystallwasser, und sind an der Luft beständig.

In WITTSTEIN's Anleitung zur Darstellung chemischer und pharm. Präparate befindet sich eine andere Vorschrift, welche sogar ein Chininvalerianat mit 24 Aeq. Wasser ausgeben soll. Abgesehen davon, dass mir ein solches Salz zu erlangen unmöglich war und die Darstellungsweise Schwierigkeiten und Verlust im Gefolge hat, so möge sie dennoch hier erwähnt sein. 1 Th. Valeriansäure wird in einem gläsernen Kolben in 180 Th. Wasser gelöst, dann mit 3 Th. Chininhydrat (oder mit dem frischen feuchten Niederschlage aus 3,75 Th. Chininsulfat mittelst eines Alkalis) versetzt, erwärmt, bis beinahe zum Kochen erhitzt, noch heiss filtrirt und an einen kalten Ort gestellt. Die nach einigen Tagen gesammelten Krystalle werden von der Mutterlauge befreit, und letztere bei einer über 50° C. nicht hinausgehenden Wärme abdunsten und krystallisiren gelassen. In Betreff dieses letzteren Abdunstens bemerkt WITTSTEIN, dass es eben nur bei gelinder Wärme geschehen darf, im anderen Falle entstehe amorphes Chininvalerianat, welches sich an den Wänden und an der Oberfläche der Flüssigkeit

in ölartigen Augen von grünlichgrauer Farbe abscheide. Dieses amorphe Salz enthalte 4 Aeq. Hydratwasser.

Man hat noch andere Darstellungsweisen empfohlen, z. B. die Darstellung durch Wechselzersetzung von Chininsulfat und Barytvalerianat oder von Chininsulfat und Natronvalerianat (mit Natronlauge neutralisirte Valeriansäure). Hier ist in jedem Falle ein Umkrystallisiren nöthig, wenn man die Gewinnung eines reinen Valerianats beabsichtigt.

Nach der zuerst gegebenen Vorschrift wird ein Aeq. Chinin direct mit 1 Aeq. Valeriansäure verbunden, so dass, das Chinin zu $C^{40} H^{24} N^2 O^4$ angenommen, ein neutrales Salz entsteht. Beim Abdampfen concentrirter Chininvalerianatlösungen bei einer Wärme von circa 60° scheidet das Salz nicht in Krystallen ab, sondern schmilzt im Augenblicke der Ausscheidung zu einer klaren Flüssigkeit, welche in Tropfen theils auf der Oberfläche der Lösung schwimmt, theils sich harzähnlich an die Wandung des Abdampfgefässes ansetzt. Dieses amorphe Valerianat ist von derselben Zusammensetzung wie das krystallisirte Salz, also nur geschmolzenes Valerianat. Das Abdampfen der Lösungen in der Wärme vermeidet man deshalb, wenn es angeht.

Eigenschaften. Das officinelle Chininvalerianat bildet luftbeständige, weisse oder schwach gelblich-weisse, etwas perlmutterglänzende, schief rhomboidische, tafelförmige oder weisse nadelförmige Krystalle, von sehr bitterem, hintennach an Valeriansäure erinnernden Geschmack und von schwachem Geruch nach Valeriansäure. Es ist löslich in ca. 100 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, 40 Th. kochendem Wasser, 5 Th. Weingeist, 2 Th. heissem Weingeist, wenig löslich in Aether, klar löslich in heissem Benzin. Die Lösungen sind neutral. In einer Wärme von circa 60° C. schmilzt es, auch beim Erhitzen in einer bereits gesättigten wässrigen Lösung zu einer farblosen, ölähnlichen, klaren Flüssigkeit (amorphem Chininvalerianat). Das krystallisirte Chininvalerianat schmilzt zuerst beim Erhitzen auf Platinblech, entzündet sich dann und verbrennt in der Glühhitze ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

Das officinelle Salz erhält die Formel $C^{40} H^{24} N^2 O^4, C^{10} H^9 O^3 + 2 HO$ oder $2 (C_{20} H_{24} N_2 O_2, C_5 H_{10} O_2) + H_2 O$. Das geschmolzene (amorphe) Salz hat dieselbe Zusammensetzung. Sowohl das mit künstlich dargestellter, als auch das mit aus Baldrianwurzel destillirter Valeriansäure bereitete Chininsalz sind sich in jeder Beziehung gleich.

Man bewahrt das Chininvalerianat in verstopften Glasgefässen.

Prüfung des Chininvalerianats. Der Pharmakopöe genügt, wenn die mit verdünnter Schwefelsäure bewirkte dünne wässrige Lösung bläulich fluorescirt und die neutrale wässrige Lösung nicht oder doch nur unbedeutend durch Chlorbaryum getrübt wird, zum Beweise, dass im ersteren Falle Chinin vorliegt, im zweiten Falle Chininsulfat höchstens in Spuren aus der Bereitung dem Salze beigesellt ist. Zur Erkennung des krystallwasserfreien Chininvalerianats von dem krystallwasserhaltigen übergiesst man 0,05 Gm. mit 5—6 CC. Benzin und erhitzt bis zum Aufkochen. Das erstere Salz macht Benzin nicht trübe, wohl aber das letztere.

Uebergiesst man das Chininvalerianat mit officineller reiner Salpetersäure, so wird das Chinin gelöst, die Valeriansäure in öligen Tropfen abgeschieden.

Anwendung. Dieses neben Chininsulfat sehr überflüssige Chininsalz findet immer noch seine Verehrer, welche es gegen intermittirende Leiden mit krampfhaften Symptomen und bei grosser Reizbarkeit der Magennerven zu 0,05—0,2—0,5 Gm. anwenden, besonders bei hysterischen Frauen.

Chinoidinum.

Chinoidin. Chinoïdinum. Chinioïdeum. *Quinoïdine.*

Eine braune oder schwarzbraune, spröde, harzähnliche Masse mit muschligem, glänzendem Bruche, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig, in Weingeist und in mit Wasser verdünnten Säuren leicht löslich.

Mit kochend heissem Wasser zerrieben, gebe es ein farbloses Filtrat, welches durch Aetzkalilauge nicht gefärbt wird. Die Menge Asche, welche es beim Einäschern an der Luft hinterlässt, sei eine höchst geringe.

Geschichtliches und Gewinnung.

Das Chinoidin*), welches BUCHHOLZ 1822 zuerst unterschied und SERTÜRNER (1828) als ein Chinaalkaloid bezeichnete, ist ein Gemisch nicht krystallisirbarer alkaloidischer Stoffe, welches bei der Fabrikation des Chininsulfats gewonnen wird. Werden nämlich die dunkelfarbigen Mutterlaugen, aus welchen das Chininsalz herauskrystallisirt ist, mit kohlensauren Alkalien behandelt, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag, welcher, ausgewaschen bei gelinder Wärme, zu einer dunkelbraunen, harzartigen Masse zusammenschmilzt. Diese ist das Chinoidin. Nachdem es von einigen Aerzten als ein Fiebermittel empfohlen worden war, wurde es in den Fieberjahren 1830—1832 ein bedeutender Handverkaufsartikel in den Apotheken, in welchen man es in Substanz oder in Weingeist gelöst dispensirte. Nun erst wurde die Aufmerksamkeit der Aerzte auf dieses billige Fiebermittel gelenkt und von ihnen öfter besonders in der Armen- und Hospitalpraxis in Gebrauch genommen.

Handelssorten des Chinoidins.

Im Handel unterscheidet man ein rohes, gereinigtes und höchstreines Chinoïdin (*Chinoïdīnum crudum, depurātum, purissĭmum*). Das letztere ist das von der Pharmakopöe aufgenommene Chinoïdin. Es wird aus dem rohen Chinoïdin durch zweimaliges Auflösen in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure und Fällung einmal mittelst Natroncarbonats oder Natronhydrats, das andere Mal mittelst Aetzammons und durch Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser, Austrocknung und Formirung in Stangen oder Tafeln bereitet.

Eigenschaften des Chinoidins.

Das Chinoidin in der gereinigten Form wird in cylindrischen, 3—4 Finger dicken Stäben oder seltner in tafelförmigen Stücken, in Wachspapier oder Stanniol gehüllt, in den Handel gebracht. Es ist dunkelbraun, trocken und spröde, glänzend, harzähnlich, auf dem Bruche muschelig, in der warmen Hand klebrig werdend, an den Rändern oder in dünnen Scheibchen durchscheinend bis durchsichtig, geruchlos, beim Kauen wenig bitter, dagegen in Weingeist oder verdünnten Säuren gelöst sehr bitter schmeckend. In verdünnten Säuren, besonders verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist es leicht löslich, ebenso vollständig in Weingeist, zum geringeren oder grösseren Theile in Aether löslich. Die weingeistige Lösung reagirt alkalisch. In Wasser ist es sehr wenig löslich. Die wässrige Abkochung ist farblos und trübt sich beim Erkalten weisslich.

Früher wurde das Chinoïdin für amorphes Chinin gehalten. Neuere Prüfungen und Erfahrungen haben dagegen erwiesen, dass das Chinoidin des Handels ein

---

*) Aus *Chinium*, Chinin, und εἶδος, Gestalt, gebildet. *Chinioideum* ist die richtigere Benennung und bedeutet: von der Gestalt des Chinins, Chininähnliches.

Gemisch von mehreren alkaloidischen Stoffen ist, welche theils in den chininhaltigen Chinarinden präexistiren, theils in Folge chemischer und physikalischer Einflüsse Umsetzungsproducte der Chinaalkaloide sind. Die hauptsächlichsten Bestandtheile des Chinoidins sind amorphes Chinidin und Cinchonidin, ferner Chinicin, Cinchonicin und Cinchonin. Näheres über diese Alkaloide ist unter dem Artikel *Cortex Chinae* angegeben. VAN HEIJNINGEN untersuchte Chinoidin und fand 3 Proc. α Chinin, 50—60 Proc. β Chinin, 6—8 Proc. Cinchonin, eine farblose, harzige, an der Luft leicht braun werdende Substanz, eine braune Substanz. Diese Analyse gilt natürlich nur für die Chinoidinsorten, welche VAN HEIJNINGEN in Händen hatte.

Prüfung des Chinoidins.

Die Prüfung des Chinoidins, welche die Pharmakopöe betont, erstreckt sich auf den Nachweis von ungereinigtem oder nicht genügend gereinigtem Chinoidin, welches von extractiven Stoffen nicht frei ist. Wird reines Chinoidin in kleinen Stücken in kochend heisses Wasser, welches sich in einem Reagircylinder befindet, gegeben, so schmilzt es zu einer klaren braunen dicklichen Flüssigkeit, welche auf dem kochenden Wasser schwimmt, in dem erkaltenden Wasser untersinkt, von welcher die noch heisse wässrige Flüssigkeit decanthirt werden kann. Ein Filtriren ist also unnöthig. Die noch heisse decanthirte Flüssigkeit muss klar und farblos sein, beim Erkalten sich stark weisslich trüben. Giebt man nun zu einem Theile dieser Flüssigkeit Aetzkalilauge, so darf sie sich nicht gelblich oder bräunlich oder braun färben, sie muss weisslich trübe bleiben. War das Chinoidin zugleich in (5—6 Th.) verdünnter Schwefelsäure völlig oder wenigstens ziemlich*) klar löslich (beigemischte Harze bleiben ungelöst), in Weingeist ebenso vollständig löslich, und ergab es beim Verkohlen und Glühen auf Platinblech keinen oder nur einen äusserst geringen Aschenrückstand, so ist damit die Reinheit des Chinoidins im Allgemeinen constatirt.

Weitere Prüfungen erstrecken sich auf einen zu starken Gehalt Cinchonin, welches wegen seiner geringeren fieberwidrigen Wirkung auch den Werth des Chinoidins vermindert. Zur Erkennung desselben versetzt man 1 Volum der obigen decanthirten, erkalteten und daher weisslich trüben Flüssigkeit mit einem doppelten Volum Salmiakgeist. Nach dem Umschütteln muss eine klare oder fast klare Flüssigkeit resultiren; im anderen Falle liegt ein starker Cinchoningehalt vor. Ein anderer Theil jener weisslich trüben Flüssigkeit wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Lösungen der salpetersauren Baryterde und des salpetersauren Silberoxyds geprüft. Es darf kein Niederschlag, höchstens eine schwache Trübung (Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure) entstehen. Eine schwache, nach einer Minute erst eintretende Trübung ist mit Rücksicht auf die Darstellungsweise des Chinoidins nachzusehen. Ist die wässrige Abkochung etwas gefärbt, so setzt man zu einem Theil derselben einen Faden weisses wollenes Zeug und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und lässt mehrere Minuten stehen. Der Faden darf nach dem Auswaschen nicht gelb gefärbt sein, widrigenfalls eine pikrinsaure Verbindung vorliegt. Eine Verunreinigung mit Kupfer ergiebt sich beim Aufkochen des Chinoidins mit Aetzammon. Hieraus muss bei reinem Chinoidin eine fast farblose (nicht blaue), klare Flüssigkeit resultiren. Chinoidin löst sich endlich in einer Lösung der Oxalsäure in einem Gemisch aus 1 Wasser und 2 Weingeist klar auf. Ist die Lösung trübe oder bildet sie einen Bodensatz, der auch beim gelinden Erwärmen nicht verschwindet, so liegt eine Verunreinigung mit fixen Basen vor.

---

*) Die Lösung auch eines reinen Chinoidins in verdünnter Schwefelsäure fällt selten total klar aus; sie zeigt gewöhnlich ein leichtes Trübesein.

Anwendung des Chinoidins. Das Chinoidin wird in weingeistiger Lösung, in Pillen und Pulvern zu 0,2—0,5—1,0 Gm. 2—4mal täglich in Stelle des Chinins gebraucht. In Säuren gelöst, so wie mit aromatischen Mitteln, verträgt es der Magen sehr gut. In starken Gaben wird es nicht selten wieder ausgebrochen, weniger in saurer Lösung. Es ist für die Kinderpraxis von vielem Werthe, weil es, gröblich zerrieben und mit Butter gemischt, auf Brod von den Kindern, die nichts Bitteres einnehmen wollen, gegessen wird. Auch kann es als grobes Pulver, in eine gekochte Backpflaume gehüllt, den Kindern beigebracht werden. Die Dosis für 2 bis 6jährige Kinder ist 0,1—0,3—0,4 Gm.

Es ist zu beachten, dass das Chinioidin nur als Fiebermittel und in kleinen Dosen als Stomachicum verwendbar ist; als Roborans kommt es dem Chinin in keiner Weise nahe. In starken Dosen (1,0 — 1,5) mit Säure verbunden wirkt es gelind und schmerzlos copiösen Stuhlgang, ohne den Körper bemerkbar zu schwächen.

Die ZIMMER'schen Chinaalkaloide in Pillenform entsprechen folgender Vorschrift: *Rp. Chinoïdini, Chinoidini sulfurici ana 15,0; Rad. Gentianae pulv., Rhizomat. Calami pulv. ää 5,0. M. f. pil. pond. 0,125, Rhiz. Calami pulv. consperg.*

Chinoidincitrat (*Chinoidinum citricum*) ist in neuerer Zeit sehr empfohlen worden. Man bereitet es aus einer wässrigen 15procentigen Citronensäurelösung, welche bei Digestionswärme mit Chinioidin gesättigt ist. Diese Lösung eingedampft liefert ein trocknes amorphes, in dünnen Scheiben durchsichtiges, bräunlich gelbes Salz.

Chloralum hydratum crystallisatum.

Krystallisirtes Chloralhydrat. Trichloraldehydhydrat. Chlorālum hydrātum crystallisātum. Hydras chlorālis.

Trockne, durchsichtige, farblose Krystalle, von aromatischem, in der Wärme etwas stechendem Geruch, von etwas bitterem, schwach ätzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, ohne öläbnliche Tropfen abzuscheiden, auch löslich in Weingeist, Aether, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff; bei einer Wärme von ungefahr 56 bis 58° schmelzen sie zu einer Flüssigkeit, welche bei einer Wärme von ungefähr 15° erstarrt, bei einer Wärme von ungefähr 95° siedet und sich gänzlich verflüchtigt.

Mit Aetzkalilauge erhitzt, gebe es eine trübe Lösung, welche unter Abscheidung von farblosem Chloroform bald klar wird. Mit Schwefelsäure erhitzt, wird es zersetzt unter Abscheidung von Chloral, die Flüssigkeit darf sich aber nicht braun färben. In Wasser gelöst sei es ohne Reaction und durch etwas Salpetersäure angesäuert, darf es auf Zusatz von salpetersaurem Silber kein Silberchlorid fallen lassen. An der Luft darf es nicht feucht werden.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches. Chloral oder Trichloraldehyd wurde von LIEBIG im Jahre 1832 entdeckt, seine Zusammensetzung hierauf von dem Französischen Chemiker DUMAS ermit-

telt. LIEBIG gewann das Chloral durch Behandeln des Weingeistes mittelst Chlors. Später ermittelte STÄDELER die Darstellung durch Chloridirung des Stärkemehls. Im Jahre 1869 fand Prof. Dr. LIEBREICH zu Berlin, dass das Hydrat des Chlorals sich als ein vorzügliches Hypnoticum (einschläferndes Mittel) erweist. Unter der Voraussetzung, in dieser Substanz ein Anaestheticum (Gefühllosigkeit bewirkendes Mittel) zu finden, stellte er seine Versuche an. Die Nachfrage nach diesem Mittel, welches zuerst in der SCHERING'schen chemischen Fabrik zu Berlin im grösseren Maassstabe dargestellt wurde, vermehrte sich in kurzer Zeit so sehr, dass auch andere chemische Fabriken an die Darstellung herantraten, und es sind seit dieser Zeit wohl täglich hunderte von Centnern bereitet und in den Handel gebracht worden.

Chemie des Chlorals.

Werden dem Aethylalkohol (Weingeist) durch Reductionsmittel 2 Wasserstoffatome entzogen, so entsteht Aldehyd.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{minus } H_2 \quad \text{ergiebt} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}$$

Aethylalkohol — Wasserstoff — Aldehyd

Werden dem Aldehyd drei Wasserstoffatome entzogen und diese durch Chlor ersetzt, so entsteht ein dreifach gechlorter Aldehyd oder Trichloraldehyd (Chloral)

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} \text{ und } 3\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \text{ geben } 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\}$$

Aldehyd — Chlor — Chlorwasserstoff — Trichloraldehyd

Durch directe Einwirkung des Chlors auf Aldehyd konnte bisher Trichloraldehyd nicht erhalten werden. WURTZ (ein Französischer Chemiker), welcher es versuchte, konnte aus dem Aldehyd nur den einfach gechlorten Aldehyd, das Acetylchlorid, erlangen.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ ergeben } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Aldehyd — Chlor — Acetylchlorid — Chlorwasserstoff

Wie LIEBIG entdeckte, entsteht Trichloraldehyd durch directe Einwirkung des Chlors auf Aethylalkohol

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ und } 4\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \text{ geben } 5\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\}$$

Aethylalkohol — Chlor — Chlorwasserstoff — Trichloraldehyd

Der Process, welcher bei der Behandlung des Aethylalkohols mit Chlor vor sich geht, ist nun nicht so einfach, wie das vorstehende Schema angiebt, denn es entstehen auch Aethylchlorid und verschiedene Substitutionsproducte desselben. Etwas Trichloressigsäure tritt gleichfalls auf.

Chloral oder Trichloraldehyd bildet eine neutrale, farblose, leicht bewegliche, sich fettig anfühlende, auf Papier einen bald verschwindenden Oelfleck verursachende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, beissendem, die Augen zum Thränen reizendem Geruch und scheinbar fettigem, flüchtig sehr scharfem Geschmack. Auf der Haut wirkt es etwas ätzend. Es hat bei 18° C. ein spec. Gew. von 1,502, siedet und destillirt unverändert bei 94° C. Es ist in Wasser leicht löslich und lässt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischen. Die Lösungen geben mit Silbernitrat keine Chlorreaction. Wird seine Lösung mit Ammon und dann mit Silbernitratlösung versetzt und erhitzt, so überziehen sich die Gefässwände mit einem Silberspiegel. Der Trichloraldehyd geht hierbei, wie überhaupt unter dem Einflusse oxydirender Substanzen, in Trichloressigsäure über. Wasserfreie Basen, wie Aetzkalk, Aetzbaryt, verhalten sich gegen Chloral indifferent und kann dieses über diese Basen

bei 94° ohne alle Veränderung destillirt werden. Die Hydrate der alkalischen fixen Basen zersetzen das Chloral, es entstehen daraus Ameisensäure und Chloroform

$$\underset{\text{Chloral}}{\left.\begin{matrix} C_2\,Cl_3\,O \\ H \end{matrix}\right\}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{Chloroform}}{\left.\begin{matrix} C\,Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Kaliumformiat}}{\left.\begin{matrix} C\,HO \\ K \end{matrix}\right\} O}$$

Werden 100 Th. Chloral mit 12,2 Th. Wasser gemischt, so entsteht unter Selbsterwärmung Chloralhydrat, $C_2\,H\,Cl_3\,O + H_2\,O$ (oder $C^4\,Cl^3\,O,\,HO + 2\,HO$), welches erkaltend in Krystalle übergeht und das officinelle Chloralhydrat darstellt. Wie mit Wasser ein Hydrat, so bildet das Chloral auch mit Weingeist (Aethylalkohol) ein Alkoholat, welches in ähnlicher Form krystallisirt. Das Hydrat siedet bei 96°, das Alkoholat bei 114°. Das Hydrat ist in anderthalb Theilen Wasser von mittlerer Temperatur löslich, das Alkoholat erfordert 7—8 Th. Wasser.

Bei längerer Aufbewahrung oder beim Versetzen mit einer zur Hydratbildung unzureichenden Menge Wasser oder beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure geht Chloral in eine isomere Modification, in ein weisses, fettig anzufühlendes, ätherartig riechendes Pulver, das unlösliche Chloral oder Metachloral über, welches aber durch Erhitzen bis auf 200° C. wiederum in gewöhnliches Chloral zurückgeführt wird. Metachloral ist in kaltem Wasser, kaltem und heissem Weingeist und in Aether unlöslich, in heissem Wasser nur wenig löslich. Gegen Kalihydrat verhält es sich wie das flüssige Chloral. Oxydirende Substanzen verwandeln es in Trichloressigsäure, jedoch wird es durch gleichzeitige Einwirkung von Kalichlorat und Salzsäure kaum verändert.

Wird Chloral der Destillation über concentrirte Schwefelsäure unterworfen, so destillirt es zum grösseren Theile unverändert über, ein kleinerer Theil erleidet eine Veränderung und geht in Chloralid oder Chloralise ($C_5\,H_2\,Cl_6\,O_3$) über. Das Chloralid schwimmt wie ein Oel auf der heissen Schwefelsäure, erstarrt bei 105° zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei 115° schmilzt, dabei dem Chloral ähnlich riecht und gegen 200° siedet und überdestillirt. Angezündet brennt es mit leuchtender grüngesäumter Flamme. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist oder Aether löslich und daraus krystallisirbar. Bei Einwirkung von Alkalihydrat entstehen daraus ebenfalls Chloroform und Ameisensäure.

$$\underset{\text{Chloralid}}{C_5\,H_2\,Cl_6\,O_3} \quad \text{und} \quad 3\underset{\text{Kaliumhydrat}}{\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} \quad \text{geben} \quad 2\underset{\text{Chloroform}}{\left(\left.\begin{matrix} C\,Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\}\right)} \quad \text{und} \quad 3\underset{\text{Kaliumformiat}}{\left(\left.\begin{matrix} C\,HO \\ K \end{matrix}\right\} O\right)}$$

Die weingeistige Chloralidlösung ergiebt mit Aetzkali Kaliumformiat (ameisensaures Kali) und Kaliumchlorid (Chlorkalium), mit Silbernitrat kaum eine Trübung, aber auf Zusatz von Aetzammon erfolgt eine Fällung von Silberchlorid.

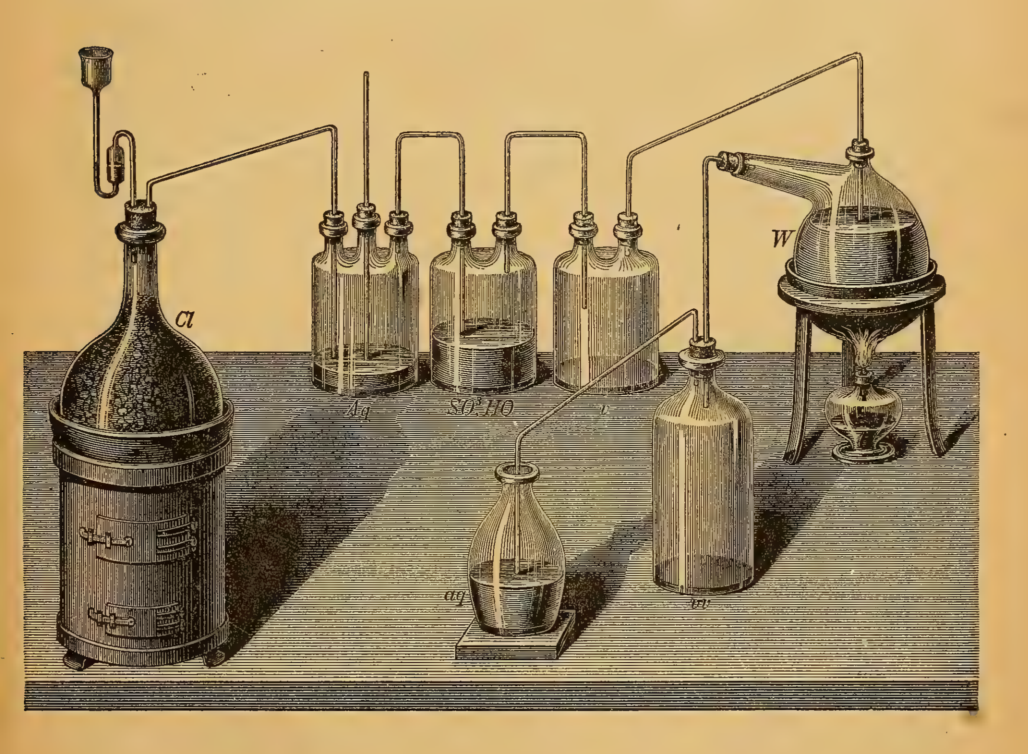
Darstellung des Chloralhydrats.

Die Darstellung des Chloralhydrats besteht kurz in folgenden Operationen: 1) Einleiten trockenen Chlorgases in wasserfreien Weingeist, anfangs bei mittlerer Temperatur, später unter Erwärmung, so lange Chlorwasserstoff gebildet wird und entweicht; 2) Entwässern des aus dem Weingeist erzeugten rohen Chlorals durch Schütteln mit erwärmter conc. Schwefelsäure, Rectification über Aetzkalk und Chlorcalcium; 3) Vermischen des Chlorals mit Wasser und Ueberführung in Chloralhydrat, welches man in Krystalle bringt. Je nach dem Umfange des zu verarbeitenden Materials, der Jahreszeit und der verwendbaren Apparate hat die Praxis in dem Gange der Operationen Abänderungen und Präcautionen geltend gemacht, welche meist als Fabrikgeheimnisse conservirt werden und wenig in die Oeffentlichkeit gekommen sind.

Die Darstellung des Chlorals nach STAEDELER aus Stärkemehl ist schwieriger und weniger ergiebig als diejenige nach LIEBIG aus Weingeist. Aus letzterem lassen sich 100 Proc. Chloralhydrat gewinnen.

Zur Darstellung des Chlorals sind zunächst ein möglichst wasserfreier Weingeist, wenigstens der im Handel befindliche absolute Weingeist und ein völlig trocknes Chlorgas erforderlich. Der dazu verwendbare Apparat ist in der folgenden Abbildung der Uebersichtlichkeit wegen angegeben und unterliegt je nach dem Umfange der Darstellung in der Form und Grösse der Gefässe verschiedenen Abänderungen; statt eines Chlorentwickelungsgefässes lassen sich vortheilhaft zwei anwenden, um eine continuirliche Chlorgasentwickelung möglich zu machen. Ebenso ist bei Darstellung grösserer Mengen Chlorals die Einschiebung von weiteren 2—3 Schwefelsäureflaschen nöthig.

Der Apparat besteht nothwendig aus 7 Gefässen. Der Kolben (*Cl*) enthält das chlorentwickelnde Gemisch, die nächstfolgende tertubulirte Flasche (*Aq*) etwas Wasser, das Chlorgas zu waschen, d. h. von anhängender Salzsäure zu befreien. Dem Verbindungsrohre zwischen beiden Gefässen pflegt man eine nach der tertubulirten Flasche zu etwas aufwärts steigende Richtung zu geben. Die letzterwähnte Flasche (*Aq.*) ist mit einer bistubulirten Flasche, zu einem Drittel



mit conc. Schwefelsäure (SO^3, HO), behufs Austrocknung des Chlorgases, beschickt, durch ein Glasrohr verbunden. Das Gefäss (*W*), worin sich der Weingeist zum Zweck der Chloridirung befindet, ist eine Tubulat-Retorte oder ein Gefäss, das einer Tubulat-Retorte ähnlich gestaltet ist, deren Schnabel aber keine abwärts, sondern eine etwas aufwärts steigende Richtung hat. Das Weingeistgefäss (*W*) ist vor- und rückwärts mit leeren Gefässen (*v* und *vv*) verbunden,

welche als Sicherheitsgefässe dienen, für den Fall, wenn der Weingeist zurück- oder übersteigen sollte. Den Schluss des Apparats bildet eine Flasche (*aq*) mit Wasser, welches das im Weingeistgefäss entwickelte Chlorwasserstoffgas aufnimmt. Aus bekannten Gründen (vergleiche *Acidum hydrochloricum*) darf das Glasrohr nur circa 1 Centim. tief in das Wasser der Schlussflasche hineinreichen. Die Stopfen sind entweder Gummistopfen oder Talksteinstopfen. Ein Kitt, wenn er irgendwo am Apparat nöthig sein sollte, wird mittelst Wassers aus einem Gemisch aus 100 Leinsamenmehl, 5 Gummiarabicum und 10 Talkstein dargestellt. Der ganze Apparat wird an einem vom Tageslichte gut durchleuchteten Orte aufgestellt, weil die Einwirkung des Chlors auf Weingeist im Lichte am kräftigsten zu sein scheint.

Der Kolben für die Chlorentwickelung ist mit Braunsteinstücken angefüllt, steht in einem Sandbade und ist mit einem als Sicherheitsrohr dienenden Trichter versehen, um nach Bedürfniss Salzsäure nachgiessen zu können. Damit die Chlorentwickelung im ruhigen und continuirlichen Gange erhalten bleibt, ist die Heizung des Sandbades mit Holzkohlen in gleicher Höhe zu unterhalten. Das Weingeistgefäss wird zu 3/4 seines Rauminhaltes angefüllt. Im Anfange der Operation sei die Chlorentwickelung eine langsame, theils um die etwa vorhandenen Undichtigkeiten am Apparat zu erforschen und zu beseitigen, theils aber auch desshalb, weil die anfängliche Einwirkung des Chlors auf den Weingeist eine ziemlich energische ist, der Weingeist dabei sich stark erhitzt und selbst entzünden kann, dies letztere um so eher, wenn noch viel atmosphärische Luft im Apparat vorhanden ist. Im günstigsten Falle steigt das Chlorgas aus dem Weingeist auf und verpufft unter Entwickelung einer purpurrothen Flamme unter Hinterlassung gelbbrauner Dämpfe und Abscheidung von Kohlenstoff an der inneren Gefässwandung. Durch eine verlangsamte Chlorentwickelung wird zunächst allmälig die atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt und der Weingeist nicht über das erwünschte Maass erhitzt. Glaubt man nicht einen langsamen Chlorgasstrom erzielen zu können, so ist entweder das Weingeistgefäss mit kaltem Wasser abzukühlen oder der Chlorentwickelungskolben mit einem zweiten Rohr mit einer Klemmschraube zu versehen, durch welches nach Erforderniss ein Theil des Chlorgases in ein Gefäss mit Natroncarbonatlösung abgeleitet werden kann. Eine anfangs zu heftige Einwirkung des Chlors auf den Weingeist erweist sich auf die Ausbeute an Chloral nachtheilig. Der Weingeist färbt sich zuerst grüngelb, sobald aber die Chloreinwirkung eine kräftigere und der Weingeist heiss wird, entfärbt sich dieser wiederum. Dies ist ein Zeichen, die Chlorentwickelung zu mässigen oder das Weingeistgefäss (bis auf circa 30°) abzukühlen. Sinkt die Temperatur des Weingeistgefässes und färbt sich der Weingeist wiederum gelb trotz vermehrten Chlorzutritts, so ist der Zeitpunkt da, das Weingeistgefäss etwas (bis auf circa 45°) zu erwärmen. Um die Abkühlung und die Erwärmung des Weingeistgefässes (bis auf ungefähr 40° C.) einigermaassen zu combiniren, ist es gerathen, das Weingeistgefäss in ein nasses Sandbad zu stellen und das Sandbadbecken mit einem unter seinem Rande liegenden Abflussröhrchen zu versehen. Man kann dann nasse Tücher um den Kolben schlagen oder ihn mit Wasser begiessen und das ablaufende Wasser auffangen. Andererseits hindert der feuchte Sand nicht, wenn die Erhitzung des Sandbades nothwendig wird. Letztere wird, je mehr die Chloridirung ihrem Ende naht, bis auf 60° erhöht, bei kleinen Mengen mittelst einer Weingeistflamme, bei grösseren Mengen mit einer Gasflamme oder einem Kohlenbecher (einer Art kleiner Windofen) bewerkstelligt. Mit vorschreitender Chlorgaseinleitung wird der Weingeist dickflüssiger und specifisch schwerer. Sein Gewicht hat am Schluss der Chloridirung sich um mehr als die Hälfte vermehrt.

Die Chloreinwirkung geschieht so lange, als in dem Wasser der Schlussflasche (*aq*) an der Mündung des Glasrohres Salzsäurestriemen (herabsinkende Salzsäure, welche schwerer als Wasser ist) beobachtet werden. Hört diese Erscheinung auf, füllt sich zugleich der Raum der Sicherheitsflasche *vv* mit Chlorgas, so ist die Operation an ihrem Ende. Hat sich die Flüssigkeit im Weingeistgefäss (*w*) grünlichgelb gefärbt, so ist sie nochmals bis auf mehr denn 90° zu erhitzen, um sie von Chlor und Chlorwasserstoff zu befreien und farblos zu machen. Zur Probe der genügenden Chloridirung hebt man aus dem Weingeistgefäss mittelst eines kurzen Reagircylinders, welcher an einem Platindraht befestigt ist, einige CC. Flüssigkeit heraus, schüttelt sie mit einem 3fachen Volum conc. Schwefelsäure (Engl. Schwefelsäure) und stellt sie einige Stunden bei Seite, nach welcher Zeit sich auf der Säure eine feste weisse Schicht Metachloral gebildet haben muss.

Das Product aus der Chloridirung des Weingeistes besteht aus Chloralhydrat, verunreinigt mit unzersetztem Weingeist, Aethylchlorid, verschiedenen Aetherverbindungen, Trichlorkohlenstoff etc. Die Reinigung und Entwässerung des Productes umfasst die zweite Abtheilung der Chloralhydratdarstellung. Die mässig warm erhaltene Flüssigkeit aus dem Weingeistgefäss wird in eine starkwandige Flasche gegossen, welche ein doppeltes bis 2½faches Volum Engl. Schwefelsäure von circa 30° C. Temperatur enthält. Die Flasche wird in eine Art Hängekorb fest eingesetzt und kräftig geschüttelt, dann die obere Flüssigkeit alsbald darauf abgehoben und wiederum mit einem doppelten oder dreifachen Volum conc. Schwefelsäure durchschüttelt. Wiederum alsbald abgehoben giebt man sie in eine im Sandbade stehende bis auf circa ⅕ ihres Rauminhaltes mit kleinen Stücken frisch gebrannten Aetzkalks beschickten Retorte, welche mit einem Kühler verbunden ist, und destillirt unter guter Abkühlung und Vermeidung einer Erhitzung bis über den Wasserkochpunkt das Chloral ab. Dann dürfte dieses rein genug sein, in Hydrat verwandelt zu werden. Die Engl. Schwefelsäure, welche man zur Entwässerung des rohen Chlorals verwendet, muss möglichst concentrirt sein. Ist sie dies nicht, so ist es bei Darstellung grösserer Mengen Chloralhydrat geboten, sie durch Erhitzen in Retorten also durch Abdampfen von überflüssigem Wasser zu befreien.

A. Emele empfiehlt die Ueberführung des rohen Chloralhydrats in Metachloral und das gereinigte Metachloral in Chloral zu verwandeln. Zu dem Ende durchschüttelt er das rohe Chloralhydrat mit einem 6—8fachen Volum conc. Schwefelsäure und lässt das Gemisch in einem weiten bedeckten Gefäss 24 Stunden oder länger stehen, wo das in Metachloral übergeführte rohe Chloral in Gestalt einer harten weissen porcellanartigen Schicht die Schwefelsäure bedeckt. Diese weisse Masse, welche etwas Chloralid enthält, wird zerrieben und durch Abwaschen mit kaltem Wasser von anhängender Säure so viel als möglich befreit, dann mit Weingeist abgewaschen, getrocknet, in eine Retorte gegeben und durch Destillation bei 180—200° in flüssiges Chloral verwandelt.

Die dritte Abtheilung der Chloralhydratdarstellung besteht in der Hydration des Chlorals und in der Krystallisation des Chloralhydrats. Die Verbindung des Chlorals mit dem Wasser geht auf directem Wege vor sich. 100 Th. flüssigen Chlorals erfordern 12,2 Th. destill. Wasser. Diese Menge Wasser setzt man rasch hintereinander in circa 3 Portionen unter Agitation dem in einer Flasche befindlichen Chloral hinzu. Die dadurch warm gewordene oder bis auf circa 45° erwärmte Flüssigkeit giesst man sofort in vorher erwärmte porcellanene Schalen. Mit dem Grade der Erkaltung (bei circa 35°) schiessen Krystalle an die Gefässwandungen an. Zur rechten Zeit giesst man den noch flüssigen Theil in ein anderes erwärmtes Gefäss, um hier den Krystallisations-

act in gleicher Weise zu begrenzen. Lässt man die Flüssigkeit unberührt erkalten, so erstarrt sie zu einer zusammenhängenden festen krystallinischen Masse. Durch Abdunstung einer concentrirten Chloralhydratlösung im Vacuum krystallisirt es in schönen grossen rhomboidalen Krystallen.

Eigenschaften des Chloralhydrats.

Das officinelle Chloralhydrat bildet neutrale trockne farblose durchsichtige rhomboidale Krystalle von aromatischem, etwas stechenden Geruch und bitterem unangenehmen, etwas ätzenden Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser (1½ Th.) ohne vorhergehende Veränderung seiner Form, es löst sich auch in Weingeist, Aether, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff. Bei einer Wärme von 58° schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit (von circa 1,575 spec. Gew.), welche bis auf 30° abgekühlt Krystalle abscheidet, weiter erkaltet zu einer festen weissen krystallinischen Masse erstarrt. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig.

Aufbewahrung und Dispensation.

Das Chloralhydrat ist auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, es muss daher in gut verstopften Glasgefässen aufbewahrt werden. Von einigen Regierungen ist die Dispensation des Chloralhydrats nur auf Anordnung eines Arztes zulässig erklärt worden.

Prüfung des Chloralhydrats.

1) Die Pharmakopöe sagt, dass das Chloralhydrat in Wasser leicht löslich sei, ohne ölähnliche Tropfen abzuscheiden. Das Präparat darf demnach weder Chloralalkoholat sein, noch davon beigemischt enthalten. Während das Hydrat sich in unveränderter Form in Wasser löst, verändert das Alkoholat seine Form, wird ölähnlich flüssig und löst sich dann im Wasser.

2) Diese wässrige Lösung soll nicht sauer reagiren und mit Salpetersäure sauer gemacht auf Zusatz von Silbernitrat nicht Silberchlorid fallen lassen. Ein nicht über Aetzkalk rectificirtes Chloral giebt meist ein schwach saures Chloralhydrat.

3) Mit Aetzkalilauge sanft erwärmt soll es sich anfangs trübe lösen, dann aber nach geschehener Zersetzung des Chlorals eine Flüssigkeit liefern, welche aus zwei klaren Flüssigkeitsschichten besteht. Die untere ist Chloroform, die obere enthält Kaliformiat.

4) Beim Erwärmen und Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entzieht diese dem Chloralhydrat das Wasser und es entsteht Chloral, welches die Schwefelsäure anfangs schwach trübt, dann aber sich als farblose Flüssigkeit, auf der farblosen Schwefelsäure schwimmend, ansammelt. Färbt sich hierbei die Schwefelsäure braun, so liegt wahrscheinlich eine Verunreinigung mit Chloralalkoholat vor.

5) An der Luft darf es nicht feucht werden, was der Fall ist, wenn ihm Spuren Schwefelsäure anhängen, also eine Rectification über Aetzkalk nicht stattgefunden hatte.

Dieser Prüfung nach Angabe der Pharmakopöe lassen sich noch folgende Punkte anreihen:

6) Chloralhydrat (circa 2 Decigm.) in einem silbernen Löffel über der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt, entflammt aber nicht, wenn auch der kochenden Masse die Flamme genähert wird. Es verflüchtigt sich endlich vollständig. Chloralalkoholat entzündet sich leicht und brennt mit gelber russender Flamme.

7) Kalte wässrige Chloralhydratlösung zersetzt Kalihypermanganatlösung ohne Anwendung von Wärme eine längere Zeit hindurch nach der Mischung nicht, im anderen Falle liegen Verunreinigungen vor.

Chloralhydrat ist ein sicheres schlafmachendes Mittel (Hypnoticum) und Beruhigungsmittel (Sedativum), weniger ein Anaestheticum. Es bewirkt einen ruhigen Schlaf ohne den Kopf einzunehmen oder Kopfschmerz zu verursachen. Man giebt es als Hypnoticum in Dosen von 2,5—5,0 Gm., bei Säuferwahnsinn zu 5,0—8,0 Gm., als Sedativum zu 0,5—1,0—1,5 Gm. auf einmal. Wenn nöthig wird die Dosis im Verlaufe einer Stunde wiederholt. LIEBREICH giebt als Hypnoticum folgende Zusammensetzung: Rp. Chlorali hydrati 2,5; Aq. destill., Mucilag. G. Arab. (oder Syrupi Cort. Aurant.) ana 15,0. M. D. S. Auf einmal zu nehmen. Geschmackverbesserndes Mittel ist Chloroform (2—3 Tropfen). Als Sedativum giebt LIEBREICH das Chloralhydrat in folgender Zusammensetzung: Rp. Chlorali hydrati 2,0, Aq. destill. 150,0, Syrupi Cort. Aurant., Mucilag. G. Arab. ana 15,0. M. D. S. Stündlich einen Esslöffel. Zu subcutanen Injectionen werden nach LIEBREICH 5,0 in soviel Wasser gelöst, dass die Lösung 10 CC. ausfüllt. Eine Injectionsdosis 1—2—4 CC.

Anwendung des Chloralhydrats.

Chloroformium.

Chloroform. Formylchlorid. Chloroformĭum. Formȳlum trichlorātum. *Chloroforme. Chloroform.*

Eine klare, farblose, völlig flüchtige Flüssigkeit von 1,492 bis 1,496 specifischem Gewicht, eigenthümlichem Geruch und süsslichem Geschmack. Sie ist sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich und siedet bei einer Wärme von 61 bis 62°.

Das mit dem Chloroform durchschüttelte Wasser darf blaues Reagenspapier nicht verändern, auch nicht durch salpetersaures Silber getrübt werden. Das in Jodkalium, welches in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst ist, eingetröpfelte Chloroform darf sich nicht roth färben.

Es werde in geschwärzten, sehr gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Das Verdienst der Entdeckung des Chloroforms gehört unstreitig unserem LIEBIG, der es im Jahre 1831 bei Behandlung des Chlorals mit Aetzalkalilauge erhielt und es anfangs für ein Kohlenstoffchlorid ansah. Dagegen gebührt SIMPSON (spr. simmss'n) in Edinburg 1847 das Verdienst, in dem Chloroform ein mächtiges Gefühllosigkeit erzeugendes Mittel (Anaestheticum) erkannt und in den Arzneischatz eingeführt zu haben.

Geschichtliches.

Die Darstellung des Chloroforms im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht rathsam, sie ergiebt immer ein Präparat, welches doppelt so theuer zu stehen kommt, als man durch den Handel bezieht. Die alte und noch bis vor einem Jahre in Anwendung gekommene Darstellungsmethode ist folgende:

Darstellung des Chloroforms.

Von einem mindestens 25 Proc. freies Chlor ausgebenden Chlorkalk werden, wenn er stückig ist, durch ein Sieb geschlagen, 30 Theile in einer kupfernen Blase gehörig mit 50 Th. kaltem Wasser durchmischt, wobei man sich der Hülfe eines hölzernen Stabes bedient. Dann mischt man weitere 50 Th. Wasser von 30—35° C. und endlich 4 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. dazu, rührt gehörig um, schliesst sogleich die Blase mit dem Helm, der durch Lutum dicht

gemacht wird, setzt in die Tubulatur der Blase ein Thermometer und legt glühende Kohlen oder ein kleines lebendiges Feuer unter die Blase. Die Vorlage besteht in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche, in welche der Schnabel des Kühlrohres möglichst tief hineinreicht. Sobald das Thermometer 50° C. nahe rückt, vermindert man das Feuer allmälig bis auf wenige Kohlen, nimmt auch diese endlich hinweg und überlässt den Apparat sich selbst. Die Temperatur des Inhalts fällt anfangs etwas, steigt aber nach ½ Stunde wieder und sobald sie am Thermometer 55° erreicht hat, beginnt die freiwillige Destillation. So wie die Destillation nachlässt, legt man Feuer unter und destillirt noch soweit ab, bis das Uebergehende nur wenige Chloroformtröpfchen enthält. Man nimmt dann die Vorlage ab, und ersetzt sie durch eine andere, in der man den etwa noch übergehenden Weingeist auffängt. Die Reaction, aus welcher das Chloroform resultirt, ist eine stürmische. Daher ereignet es sich wohl, dass etwas des Blaseninhaltes übersteigt. In diesem Falle macht man die trübe Flüssigkeit der Vorlage mit Salzsäure fast klar. Um das Uebersteigen zu verhüten soll die Blase nur zu ⅔ ihres Rauminhaltes gefüllt sein.

Das Destillat enthält unterhalb als schwere Schicht das Chloroform, dann Weingeist, Wasser, schweren Salzäther (ein Gemisch aus Aldehyd, Chloral, Chloräthyl und anderen Chlorsubstituten des Weingeistes), Chlor. Man giebt unter Umschütteln zu dieser Flüssigkeit Chlorcalcium und auch kleine Mengen Kalkmilch, so lange die Kalkerde in Lösung übergeht, setzt nun einige Stunden bei Seite, hebt mittelst eines Heberrohrs das Chloroform ab, und wäscht es zweimal mit gleichen Volumen destillirtem Wasser ab. Das zuletzt durch einen Scheidetrichter abgesonderte Chloroform wird durch Schütteln mit trocknem Chlorcalcium entfeuchtet, in eine Retorte decanthirt und aus dem Wasserbade, dessen Temperatur 70° C. nicht überschreiten darf, destillirt, bis auf einen geringen Rückstand, oder besser bis ein übergehender Tropfen mit conc. Schwefelsäure geschüttelt diese braun färbt. Nach einer anderen Methode wird das Chloroform wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt, bis diese nicht mehr gebräunt wird, und rectificirt. Ist der Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor grösser als 25 Proc., so muss ihm nothwendig noch Kalkhydrat zugesetzt werden. Auf 30 Th. Chlorkalk mit 30 Proc. Chlor setzt man 2 Th., mit 32 Proc. Chlor 3 Th. Kalkhydrat hinzu. 100 Th. 90proc. Weingeist liefern circa 70 Th. Chloroform. In neuerer Zeit sind die Chloroformfabrikanten durch die umfangreiche Darstellung von Chloralhydrat angeleitet, das Chloroform aus dem Chloral und zwar dem Metachloral (vergl. S. 478) darzustellen. Das rohe Chloralhydrat, wie es in dem Weingeistgefäss (S. 479) nach vollendeter Chloridirung des Weingeistes erhalten wird, durchschüttelt man warm mit einem 8—10fachen Volum Engl. Schwefelsäure, giesst das Gemisch in weite, mit gut schliessenden Deckeln versehene Gefässe aus und hebt nach mehrtägigem Stehen die auf der Säure schwimmende feste Metachloralmasse ab. Diese Masse wird zerrieben, mit Wasser abgewaschen und nach Prüfung ihres Feuchtigkeitsgehaltes durch gelinde Digestion mit nach und nach zuzusetzender Aetznatronlauge (100 Th. trocknes Metachloral erfordern 300 Th. einer Natronlauge von 1,100 spec. Gew. bei 17,5° C.) in Chloroform und Natronformiat umgesetzt. Das Chloroform wird abgesondert und im Wasserbade bei 61—64° C. rectificirt. Es ist dann schon so rein, dass es mit Schwefelsäure geschüttelt, diese kaum färbt und alsbald in den Handel gebracht werden kann. Die Schwefelsäure wird durch Erhitzen in Retorten von den Verunreinigungen und vom Wasser befreit und wiederum farblos gemacht und das Natronformiat zur Darstellung von Ameisensäureäther (Rumessenz) verbraucht. Das erste Destillat aus der Schwefelsäure ent-

hält Verbindungen, welche durch Chloridirung und Verwandlung in Chloral wieder verwerthet werden können. Auf diese Weise kommt das Chloroform billiger zu stehen als nach der alten Methode dargestellt. Die Umformung des Chlorals in Metachloral ist zwar mit gleichzeitiger Bildung von Chloralid verbunden, jedoch wird auch diese Substanz durch Alkalihydrat in Chloroform und Ameisensäure umgesetzt. 100 Th. absoluter Weingeist geben bei gut geleiteter Arbeit mindestens 80 Th. Chloroform.

Theorie der Chloroform-Darstellung.

Wird Weingeist ($C^4H^6O^2$) der Einwirkung des Chlorkalkes, $CaO, ClO + CaCl + 2(CaO, HO)$, einer Verbindung von unterchlorigsaurem Calciumoxyd (CaO, ClO) mit Chlorcalcium ($CaCl$) und Calciumoxydhydrat (CaO, HO) ausgesetzt, so tritt der ganze Chlorgehalt dieser Verbindung (also $2Cl$) in Wirkung, es entstehen 2 Aeq. Chlorwasserstoff und aus dem Weingeist 1 Aeq. Aldehyd.

$$\underset{\text{Weingeist}}{C^4H^6O^2} \text{ und } \underset{\text{Chlor}}{2Cl} \text{ gegen } \underset{\text{Aldehyd}}{C^4H^4O^2} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl}$$

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Chlor}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} \text{ geben } \underset{\text{Acetaldehyd}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Da nun mehr als ein Aeq. Chlorkalk, vielmehr circa 4 Aeq., in Anwendung gebracht und gegenwärtig sind, so wirkt ein Theil desselben an und für sich auf den Aldehyd, aber auch jene freie Chlorwasserstoffsäure wirkt auf weitere Chlorkalkmengen und macht Chlor daraus frei, welches im *status nascendi* den Aldehyd in Trichloraldehyd oder Chloral verwandeln hilft.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C^4H^4O^2} \text{ und } \underset{\text{Chlor}}{6Cl} \text{ geben } \underset{\text{Trichloraldehyd}}{C^4HCl^3O^2} \text{ und } \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{3HCl}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Das gegenwärtige Calciumoxydhydrat im Chlorkalk spaltet unter Abgabe seines Hydratwassers den Trichloraldehyd (Chloral) in Chloroform und Ameisensäure.

$$\underset{\text{Trichloraldehyd}}{C^4HCl^3O^2} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{HO} \text{ geben } \underset{\text{Chloroform}}{C^2HCl^3} \text{ und } \underset{\text{Ameisensäure}}{C^2HO^3}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geben } \left.\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Die Ameisensäure tritt zum Calciumoxydhydrat und bildet damit Kalkformiat (Calciumformiat).

Nach diesen Darlegungen erfordern, wenn wir die Aequivalentgewichte heranziehen, 46 anhydrischer Weingeist 876 Th. Chlorkalk mit 32,4 Proc. wirksamem Chlor. In der Praxis hat man jedoch stets weniger Chlorkalk genommen. Nach dem obigen Schema müsste man aus 46 Weingeist 119,5 Chloroform erlangen, was in der Praxis aber nicht der Fall ist. Dass die Chloroformbildung eine nicht so einfache ist, wie obige Schemata angeben, dass auch minder chloridirte Substanzen aus dem Weingeist entstehen und verloren gehen, ist sicher.

Die Bildung des Chloroforms aus Chloral ist bereits S. 478 unter Chloralhydrat dargelegt.

Eigenschaften des officinellen Chloroforms.

Das reine officinelle Chloroform ist Chloroform mit ungefähr 0,3—0,4 Proc. Weingeistgehalt. Es bildet eine bewegliche, klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlich-ätherartigem, angenehm-süsslichen, hintennach brennenden Geschmack und ähnlichem Geruche. Spec. Gew. 1,492 bis 1,496. Es

ist bei mittlerer Temperatur sehr flüchtig, siedet aber erst bei 61—62°. Mit Aether und Weingeist lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Bei der Mischung mit Aether findet ein Erwärmen statt. Wasser löst nur 1/200 vollkommen auf und nimmt damit einen süsslichen Geschmack an. In conc. Schwefelsäure ist es nicht löslich. Auf die Haut gegossen verursacht es in Folge der Verdunstung Kältegefühl, nach der Verdunstung ein schwaches, beim Einreiben aber starkes Brennen, selbst Röthung der Hautstelle. Sein Dampf erzeugt eingeathmet Bewusstlosigkeit. Es brennt sehr schwierig mit grüngesäumter Flamme.

Chemisches Verhalten und Zusammensetzung des Chloroforms.

Das in der wasserfreien Ameisensäure oder Formylsäure (C^2HO^3) präsumirte Radikal wird Formyl (C^2H) genannt. Die empirische Formel des Chloroforms ist C^2HCl^3, welche also der Formel der Ameisensäure entspricht mit der Abweichung, dass 3 Aeq. O durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Daher hat das Chloroform auch die Benennungen Formylchlorid oder Formylsuperchlorid erhalten. Das Chloroform ist das zweite gechlorte Substitutionsprodukt des Methylchlorürs (C^2H^3Cl), ein Metylchlorür, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind (C^2HCl^2Cl). Es wird auf verschiedene Weise erzeugt, wie z. B. durch Behandlung des Chlorals mit wässrigem Kali, der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, durch Destillation des Weingeistes, Holzgeistes, essigsauren Kalis, Acetons, Terpentinöls, Citronenöls etc. mit Chlorkalk. Mit weingeistiger Kalilösung erwärmt wird es zu Chlorkalium und ameisensaurem Kali.

$$\underset{\text{Chloroform}}{C^2HCl^3} \text{ und } \underset{\text{Kalihydrat}}{4[KO,HO]} \text{ geben } \underset{\text{ameisensaures Kali}}{KO,C^2HO^3+HO} \text{ und } \underset{\text{Chlorkalium}}{3KCl} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{3HO}$$

oder

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} \text{ und } \underset{\text{Kaliumhydrat}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} \text{ geben } \underset{\text{Kaliumformiat}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Kaliumchlorid}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

Mit weingeistiger Aetzammonflüssigkeit zersetzt es sich unter Bildung von Chlorammonium und Cyanammonium. Wässriges Aetzammon bewirkt nur eine geringe ähnliche Zersetzung. Natriummetall bleibt ohne Einwirkung auf das völlig weingeistfreie und flüssige Chloroform. In der weingeistigen Chloroformlösung erzeugt Silbernitrat keine Silberchloridfällung. Mit Luft in Berührung und besonders unter Einwirkung des Sonnenlichtes unterliegt das weingeistfreie Chloroform einer Selbstentmischung, angeblich unter Freiwerden von Chlorwasserstoffgas und Bildung von Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorür, Phosgengas, CCl_2O). Ein der Zersetzung unterlegenes Chloroform hat einen erstickenden Geruch und reagirt sauer. Das etwas Weingeist enthaltende Chloroform widersteht dieser Zersetzung, und um so mehr, wenn der Weingeistgehalt steigt. Ein Chloroform mit 0,2 Proc. Weingeist ist im Sonnenlichte nach einiger Zeit gegen die erwähnte Zersetzung nicht ganz gesichert, dagegen zeigt es sich mit 0,4 Proc. Weingeistgehalt stabil. Wie es scheint und auch wohl richtiger ist, liegt die Disposition zu der Zersetzung in einem geringen Gehalt an Perchlorameisensäure-Aethyläther oder Perchloressigsäure-Methyläther ($C_3Cl_6O_2$), zwei isomeren, penetrant riechenden Flüssigkeiten von 1,69 spec. Gew., deren Geruch durch Chloroform verdeckt wird, welche aber schon in sehr kleiner Menge hinreichen, eine Menge Chlorkohlenoxyd auszugeben. Die in Rede stehende Zersetzung wurde zuerst an Chloroform von hohem spec. Gew. (1,500 und höher) beobachtet, welches einige Jahre hindurch in den Handel kam. Personne schreibt die Zersetzung dem Chlorkohlensäure-Aethyläther ($C_3H_5ClO_2$) zu, es ist jedoch diese ebenfalls erstickend riechende

Flüssigkeit nur von 1,139 spec. Gew., und müsste daher das Chloroform specifisch leichter machen.

BILTZ fand das spec. Gew. des absolut reinen Chloroforms
bei 10,2° C. = 1,5085, bei 17,75° C. = 1,4971,
„ 15,0° C. = 1,5020, „ 20,0 ° C. = 1,4936,
den Siedepunkt = 62,05° C. bei 760mm Barometerstand. Das spec. Gew. eines weingeisthaltigen Chloroforms fand er
bei 0,25 Proc. Weingeist bei 15,2° C. zu 1,4974,
„ 0,5 „ „ „ „ „ „ 1,4936,
„ 1 „ „ „ „ „ „ 1,4851,
„ 2 „ „ „ „ „ „ 1,4702.
Der geringe Weingeistgehalt drückt den Siedepunkt bedeutend herab.

Aufbewahrung und Dispensation.

Da durch Experiment mit Sicherheit constatirt ist, dass ein Chloroform mit circa 0,5 Proc. Weingeistgehalt stabil ist, selbst unter bisweiligem Einfluss von directem Sonnenlicht, dieser Umstand auch den Verfassern der Pharmakopöe sehr wohl bekannt war, so hätte es denselben wohl nahe liegen müssen, für das officinelle Chloroform ein entsprechend niedrigeres spec. Gew. festzusetzen, z. B. 1,490—1,494 bei 15° C. Dennoch beliebte man die Zahlen 1,492—1,496. Es ist daher anzurathen, das spec. Gew. von 1,493 für den Chloroformvorrath festzuhalten und z. B. 1000 Gm. Chloroform von 1,496 spec. Gew. mit 2,0 Gm. absolutem Weingeist zu mischen. Hätte die Pharmakopöe als höchstes spec. Gew. 1,494 acceptirt, so wäre sie vielleicht nicht bei den geschwärzten Flaschen angelangt, in welchen das Chloroform vorsichtig aufbewahrt werden soll. Diese geschwärzten Flaschen sind ein wahres Leiden für den Apotheker und sollten nur noch ein Stück pharmaceutischer Reminiscenzen sein. Gern möchte ich behaupten, dass den Verfassern der Pharmakopöe bekannt war, wie Flaschen von gelbem Glase denselben Zweck erfüllen, wie die mit Schwärze überzogenen oder die sogenannten Hyalithgläser, jedoch — es hält immer schwer, sich von einem alten Zopf zu trennen.

Da die Aufbewahrung in geschwärzten Flaschen angeordnet ist, so ist es selbstredend, das Chloroform in geschwärzten Gläsern zu dispensiren. Im Handverkauf darf es nicht abgegeben werden, doch dürfte gegen die Dispensation eines *Spiritus chloroformatus* (1 Chloroform, 2 Spiritus) in kleinen Mengen kein Einwand zu machen sein.

Prüfung des Chloroforms.

Die Prüfung, welche die Pharmakopöe vorschreibt, ist eine zweifache und bezweckt nur die Entdeckung der vorhin angegebenen Zersetzung. Der Praktiker darf nur riechen, und er wird auch die geringste Spur einer stattgefundenen Zersetzung wahrnehmen. Das mit dem Chloroform geschüttelte Wasser soll Lackmuspapier nicht verändern. Dieses Experiment macht das zweite Prüfungsexperiment völlig überflüssig, welches die Entdeckung von freiem Chlor zum Zwecke hat. Ob überhaupt freies Chlor in den Zersetzungsproducten des Chloroforms vorkommt, ist sehr fraglich und wurde nur von einer wenig competenten Seite als beobachtet angegeben.

Ob das Chloroform etwa andere Chlorsubstitute, wie z. B. Elaylchlorür enthält, ist sehr nebensächlich, da diese Flüssigkeit in der Wirkung dem Chloroform gleicht. Ebenso werthlos ist die Prüfung auf Weingeistgehalt, wenn das specifische Gewicht das vorschriftsmässige ist.

Eine gute Prüfungsmethode auf Reinheit des Chloroforms ist die Durchschüttelung mit conc. Schwefelsäure, welche von unreinem Chloroform bräunlich bis braun gefärbt wird. Reines Chloroform lässt die Säure völlig farblos.

Die Pharmakopöe erwähnte diese Prüfung nicht, wahrscheinlich weil im Handel ein die conc. Schwefelsäure nicht färbendes Chloroform bisher eine Seltenheit war.

Anwendung des Chloroforms.

Innerlich genommen gleicht die Wirkung des Chloroforms der des Aethers und Weingeistes. Es wirkt erregend und die peristaltische Bewegung fördernd. Im Harn findet man es zuweilen unverändert, meist aber als Ameisensäure und Chlorwasserstoff wieder. Es wird in Dunstform, mit Luft gemischt oder mit gleich viel Aether verdünnt, als Anaestheticum gebraucht vor chirurgischen Operationen, auch zur Minderung der Schmerzen bei heftigen Neuralgien, Krampfanfällen, hysterischen Krämpfen, Asthma, nach Strychninvergiftungen. Blutandrang nach dem Kopf, röchelndes Athmen, Verengerung der Pupille sind Anzeichen, mit der Chloroformdampf-Inhalation innezuhalten. In Substanz allein oder in Mischungen wird es gegen Neuralgien, Bleicolik, Gallensteincolik, Zahnschmerz, Ohrenzwang etc. äusserlich angewendet. Innerlich giebt man es zu 2—20 Tropfen in weingeistiger Lösung oder in Schleimen emulsionsartig verrieben bei Bleicolik, Coliken anderer Art, Seekrankheit, Delirium tremens, Cholera, Schlaflosigkeit der Greise. Ferner ist es ein vorzügliches Geschmackscorrigens aller bitteren oder schlecht schmeckenden Medicinen.

Cinchoninum.

Cinchonin. Cinchonīnum. Cinchonīum. *Cinchonine. Cinchonia.*

Weisse, oft etwas starke, glänzende Krystalle von alkalischer Reaction, von einem anfangs wenig zu unterscheidenden, hintennach eigenthümlichen bitteren Geschmack, wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Chloroform löslich, in Aether fast unlöslich; beim Glühen verkohlen sie und verbrennen vollständig.

Durch verdünnte Säuren werden sie leicht gelöst, welche Lösungen aber nicht fluoresciren; zuerst mit Chlorwasser, dann mit überschüssigem Salmiakgeist vermischt, dürfen sie sich nicht grün färben; auch mit Salmiakgeist, dann mit Aether durchschüttelt, darf sich das ausgefällte Cinchonin nicht wieder auflösen.

Cinchoninum sulfuricum.

Schwefelsaures Cinchonin. Cinchoninsulfat. Cinchonīnum sulfuricum. *Sulfate de cinchonine. Sulfate of Cinchonia.*

Weisse, prismatische, harte, sehr bitter schmeckende Krystalle, löslich in ungefähr sechzig Theilen Wasser, sowie in ungefähr sieben Theilen Weingeist, in Aether aber unlöslich; von angesäuertem Wasser werden sie leicht gelöst. Die wässerige Lösung ist von schwach alkalischer Reaction; im Uebrigen gebe es die Reactionen der Cinchoninsalze.

Das Cinchonin wurde 1803 von DUNCAN (spr. dönnkän) in der Chinarinde entdeckt, dann von GOMEZ, F. RUNGE, TAUBERT und Anderen unabhängig von einander aufgefunden und später von PELLETIER und CAVENTOU näher untersucht. Es ist neben Chinin, Chinidin, Cinchonidin in den echten Chinarinden, in grösster Menge in der Huanukorinde enthalten.

Das Cinchonin wird als Nebenproduct bei der Chinindarstellung und zwar in so grossen Mengen gewonnen, dass es, da seine medicinische Verwendung zu den Seltenheiten gehört, meist auf Chinoidin verarbeitet werden muss. Da es die Aerzte fast gar nicht beachten, so hätte es die Pharmakopöe gar nicht aufnehmen sollen. Da sowohl das Cinchonin- wie das Cinchoninsulfat leicht und gut krystallisiren, so ist die Gewinnung aus den Mutterlaugen des Chininsulfats eben keine schwierige. Die Darstellung des Cinchonins gleicht der des Chinins, nur mit dem Unterschiede, dass Cinchonin durch Krystallisation gesammelt wird.

Eigenschaften des Cinchonins.

Das Cinchonin bildet weisse, durchscheinende, etwas glänzende Prismen oder Nadeln, dem klinorrhombischen System angehörend, welche weder Hydratwasser, noch Krystallwasser enthalten und erst bei circa 240° schmelzen und sich bräunen, dann bei starkem Glühen ohne Rückstand verbrennen. Es ist geruchlos und von anfangs wenig bemerkbarem, hintennach stark bitter werdendem Geschmack. Es ist eine starke Pflanzenbase und reagirt daher alkalisch. Zu seiner Lösung bedarf es 3750 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, 2500 Th. kochendes Wasser, 110 Th. 90proc. Weingeist, 400 Theile des officinellen Aethers, 35 Th. Chloroform. Es löst sich auch etwas in fetten Oelen, jedoch in Benzin und Petroläther nur in der Wärme. Die Lösungen des Cinchonins sind wie die des Chinidins rechtsdrehend (die des Chinins, Cinchonidins linksdrehend) und fluoresciren nicht wie die des Chinins. Mit Chlorwasser und Aetzammon giebt es nicht wie das Chinin eine grüne Färbung.

In chemischer Beziehung gilt vom Cinchonin ähnliches wie vom Chinin. Die Formel ist nach REGNAULT $C^{40} H^{24} N^2 O^2$ oder $C_{20} H_{24} N_2 O$; es bildet mit einbasischen Säuren neutrale Salze. Wird die ältere Formel $C^{20} H^{12} NO$ angenommen, so gehören 2 Aeq. dieser Formel dazu, um 1 Aeq. der einbasischen Säure zu sättigen, es bildet dann basische Salze. Mit starken Säuren bildet es ebenso wie das Chinin saure Salze.

Eigenschaften des Cinchoninsulfats.

Das Cinchoninsulfat bildet kleinere harte weisse oder grössere durchsichtige klinorrhombische Prismen von sehr bitterem Geschmack, löslich in 60 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 5 Th. 90proc. Weingeist, in 1,5 Th. heissem Weingeist, 30 Th. Chloroform; unlöslich in Aether, Benzin, Petroläther. Bei 100° schmilzt es unter Verlust seines Krystallwassers.

Prüfung.

Cinchonin und Cinchoninsulfat kommen heute sowohl so rein, als auch nichts weniger denn verfälscht in den Handel, dass es überflüssig erscheint, von einer Prüfung zu reden, es lägen denn noch alterthümliche Vorräthe davon, wie das in den meisten Apotheken eben nicht ungewöhnlich ist, vor. Diese alten Vorräthe haben nämlich das merkwürdige Unglück, mit Spuren Chinin, Cinchonidin und Chinidin behaftet zu sein. Diese, den Verfassern der Pharmakopöe wahrscheinlich *bedenklich* erscheinende Verunreinigung bildet auch nur den Hauptgegenstand der Prüfung, denn die Lösungen in verdünnten Säuren (unter welchen die Pharmakopöe jedenfalls nur verdünnte Schwefelsäure versteht) soll nicht bläulich fluoresciren (wie bei Chinin und Cinchonidin PASTEUR's); auch soll das Cinchonin oder Cinchoninsalz zuerst mit Chlorwasser geschüttelt, dann mit Aetzammon vermischt nicht wie das Chinin die

grüne Farbe des Thalleiochins hervorbringen. Endlich darf sich das aus der wässrigen sauren Lösung mit Ammon abgeschiedene Cinchonin beim Schütteln mit Aether in diesem nicht lösen, wie das Chinin und Chinidin (PASTEUR's). Man wird bei Constatirung dieser Verunreinigungen gezwungen, daran zu denken, dass die Wirkung des Cinchonins der des Chinins, Chinidins und Cinchonidins ähnlich, nur um Vieles schwächer ist und es eben desswegen von den Aerzten nicht beachtet wird, dass es aber durch einen unbedeutenden Gehalt Chinin oder Chinidin therapeutisch eher gewinnt als verliert. Es gehört übrigens nur eine Spur Chinin dazu, um die schwefelsaure Cinchoninlösung fluorescirend zu machen. Wenn ein chemisches Werk diese Verunreinigungen nachzuweisen bemüht ist, so wird man darin Logik finden, in einem Arzneibuch, was doch eine Pharmakopöe ist, muss dieses Thema mehr als komisch erscheinen.

Anwendung des Cinchonins und Cinchoninsulfats.

Die Wirkung des Cinchonins kommt im Ganzen mit der des Chinins überein und würde es als Tonicum und Roborans in Dosen zu 0,1—0,2 täglich dreimal wegen seines geringeren Preises, besonders mit Eisenoxyd verbunden, in der Armenpraxis ganz besonders zu empfehlen sein. Bei langem Gebrauch dieser mässigen Gaben beobachtete ich keine besonderen Wirkungen und Nachwirkungen. Es schien mir die Dienste halb so grosser Gaben Chinins zu leisten, jedoch betone ich, dass ich es stets mit Eisenoxyd verbunden hatte. Als Fiebermittel leistet es kaum den fünften Theil, was Chinin gewährt. Grosse Gaben Cinchonin oder Cinchoninsalz (0,8—1,5 Gm.) sind von ebenso unangenehmen Nebenwirkungen begleitet, wie grosse Gaben Chinin, mit dem Unterschiede, dass zu dem sich einstellenden Gefühl der Trunkenheit sich auch Neigung zum Erbrechen, Druck und Beschwerden im Epi- und Hypogastrium gesellen. Die lebensstörende Wirkung des Cinchonins auf infusorische Gebilde und Gährpilze scheint nach CONZEN eine bedeutend geringere als die des Chinins zu sein. In der toxischen Wirkung auf Thiere, wie Hunde, ist es wenig geringer, und scheinen nach BERNATZIK 5 Theile Cinchonin 4 Theilen Chinin gleichzukommen.

Coccionella.

Cochenille. *Cochenille. Cochineal.*
Coccus Cacti *Linn.*

Eiförmige und unterhalb flache oder concave, oberhalb convexe, querrunzlige, schwarz purpurrothe oder graue, mit einem weissen Pulver besprengte Körnchen; zerrieben geben sie ein rothschwärzliches Pulver und färben den Weingeist roth.

Betrüglicher Weise beigemischtes Blei wird beim Zerreiben mit Wasser erkannt.

Coccus Cacti coccinelliferi Linn. Wahre Cochenille.
Insecta. Ord. **Hemiptĕra** (Halbdeckflügler).
Subord. **Homoptĕra** (Gleichflügler oder Cikaden).
Fam. **Gallinsecta** (Schildläuse).

Geschichtliches.

Die Cochenille (spr. coschenilje) ist in Europa schon seit 350 Jahren bekannt. Die Spanier fanden die Cochenillezucht zur Zeit ihrer Invasion in Mexico (1518) bereits vor. ACOSTA gab (1530) an, dass die Cochenille ein Thier sei, trotzdem wurde sie meist als ein Pflanzensamen angesehen, bis sie von LISTER 1672 als eine Verwandte der Kermes-Schildlaus erkannt und von LEEUWENHOEK 1703 als ein Insect bestimmt wurde.

Naturgeschichte der Cochenille.

Die Cochenille besteht aus den getrockneten Weibchen der oben benannten Schildlausart, welche ursprünglich in Mexico heimisch, aber auch nach einigen Westindischen Inseln, Java, Ostindien, Algier, Spanien etc. versetzt, auf mehreren Cactusarten, wie *Cactus cocinellifer* L., *C. Opuntia*, *C. Tuna*, *C. Pereskia* u. a. lebt und daselbst in besonderen Pflanzungen dieser Gewächse (Nopalpflanzungen) cultivirt wird.

Das Männchen ist ein schönes rothes, einer kleinen Mücke ähnliches, mit langen Fühlhörnern versehenes Thierchen, welches weit beweglicher und magerer als das Weibchen ist. Seine Lebensdauer ist ein Monat und erst einige Tage vor seinem Tode bekommt es Flügel. Die Zahl der Weibchen übertrifft die der Männchen um das 200fache. Das Weibchen ist grösser, von ovaler Form, auf Brust und Rücken convex, unbeflügelt, am Unterleibe mit Querstreifen gezeichnet, dunkelroth. Der Rücken ist mit einem weissen Filze bedeckt. Mit seinem Rüssel dringt es in die Pflanze, auf der es sich nährt, tief ein und verharrt in diesem Zustande fast unbeweglich. Es lebt 2 Monate und stirbt, sobald es seine zahlreichen Jungen zur Welt gebracht hat. Diese sind anfänglich sehr klein und unbeweglich, nach einem Tage aber laufen sie schon behände herum. Ihr Körper ist anfänglich mit einer daunenartigen Substanz bedeckt. In dem Maasse als sie wachsen, nehmen sie an Unbeweglichkeit zu und, sobald sie ausgewachsen sind, setzen sie sich auf der Ostseite der Kaktuspflanzen fast regungslos fest, um sich vor den Winden zu schützen. In diesem Zustande werden die Thierchen eingesammelt und dann entweder der Sonnengluth ausgesetzt oder in künstlicher Wärme oder durch heisse Wasserdämpfe getödtet und hierauf getrocknet. Einen Theil der Weibchen lässt man als Mütter sitzen, welcher nach 2 Monaten eine neue Brut hervorbringt. Eine dritte Brut kommt kurz vor der Regenzeit. Diese entwickelt sich nicht vollständig und liefert eine schlechte Cochenillesorte. Die wilde oder die unechte Feldcochenille, welche sich auf den wildwachsenden Cactusarten aufhält, aber auch schon in besonderen Pflanzungen cultivirt wird, ist kleiner und enthält weniger Farbstoff. Sie ist mit einer flaumartigen Substanz umgeben, welche sie vor den Einflüssen der rauheren Jahreszeit schützt. Eine Acclimatisation der Cochenille ist im südlichen Spanien, Algier, auf Malta, dem Cap der guten Hoffnung, Java etc. mit Glück ausgeführt worden.

Cochenillesorten des Handels.

Im Handel kommen mehrere Sorten Cochenille von verschiedenem Werthe vor. Die von Mesticha in Honduras kommende echte, *Grana fina mestica* genannt, ist die gesuchteste Sorte. Sie zeichnet sich besonders durch die Grösse ihrer Körner aus. Das farbige Aussehen ist sehr verschieden, und sie wird darnach als silbergraue, schwarze, röthliche und braune (Saccadilla) unterschieden. Da aber das silbergraue Aussehen auch durch fremdartige Stoffe (Talk, Schwerspath, Kreide), häufig künstlich erzeugt wird, so hat die silbergraue Sorte nicht ihren Werth behaupten können und häufig wird die schwarze (und zugleich glänzende) oder braune vorgezogen. Die kleinere oder unechte Cochenille, Campechiana oder Granilla genannt, so wie der Cochenille-

staub haben einen geringen Werth und sind wie die sogenannte Kuchencochenille in Form 5 Millimeter dicker harter Kuchen keine Artikel für den Apotheker. Ihr Gehalt an Farbstoff ist oft nur ½ mal so hoch anzuschlagen als der der silbergrauen oder schwarzen. Die ammoniakalische Cochenille ist ebenfalls kein pharmaceutischer Artikel. Sie ist Cochenillepulver mit Aetzammongas imprägnirt. Die als Medicament verwendbaren Sorten sind prima silbergraue Honduras oder die noch theurere schwarze Saccadilla.

Das trockene Cochenilleinsect ist 3—5 Millim. lang, 2—4 Millim. breit, flachconvex mit gleichmässigen Querrunzeln versehen, geruchlos und von etwas bitterem Geschmack.

Prüfung der Cochenille.

Die Cochenille ist vielen Verfälschungen ausgesetzt. Zu diesen gehört eine Mischung aus Thon, Fernambukabkochung und Tragant oder Stärke, welcher die Form und das Aussehen der Cochenillekörner gegeben ist. Beim Eintauchen in heisses Wasser bildet sich daraus eine breiige Masse, während das echte, trocken quergefurchte Cochenilleinsekt aufschwillt und auf der Unterseite die Füsse oder deren Ueberreste erkennen lässt. Eine andere Verfälschung ist die mit Bleikörnern und Bleistaub, oder kleinen Steinen oder gefärbten und weiss bestäubten Thonstückchen. Alle diese Verfälschungen mit mineralischen Substanzen ergeben sich, wenn man in einem kurzen fingerweiten Cylinderglase 2,5 Gm. der gut durchschüttelten Cochenille mit 3—4 CC. Chloroform durchschüttelt und etwas erwärmt. Die echte reine Cochenille schwimmt auf dem Chloroform, die mineralisch beschwerte sinkt unter. Man sammelt die aufschwimmende und untergesunkene Cochenille und bestimmt nach dem Abtrocknen ihr Gewicht. Das spec. Gewicht der Cochenille ist 1,22—1,26, demnach könnte man auch in Stelle des Chloroforms Schwefelkohlenstoff nehmen, es sind aber auch der besten Cochenille immer einige Exemplare beigemischt, welche im Schwefelkohlenstoff untersinken.

Ein weniger gut erkennbares Verfälschungsmittel ist Feuchtigkeit. Der normale Feuchtigkeitsgehalt ist 5—7 Proc. Es müssen demnach 2 Gm. zerriebener Cochenille durch Austrocknen im Wasserbade mindestens 1,85 Gm. Rückstand geben.

Die Bestimmung der Färbekraft kann nur eine vergleichende sein. Die beste Methode ist die von Penny angegebene, welche sich auf die Oxydation des Farbstoffs in alkalischer Lösung durch Ferridcyankalium stützt. 1 Gm. der zerriebenen Cochenille wird mit 5—6 Gm. trocknem Aetzkali, gelöst in 20 CC. destill. Wasser, eine Stunde digerirt, noch mit Wasser bis auf 100 CC. verdünnt und davon 10 CC. so lange mit einer Lösung von 1 Gm. Ferridcyankalium in 99 CC. Wasser versetzt, bis die Purpurfarbe verschwunden und in eine gelbbraune übergegangen ist. Auf diese Weise lässt sich der Werth zweier und mehrerer Cochenillesorten oder der Werth einer Cochenillesorte gegen eine anerkannt gute Sorte ermessen.

Bestandtheile der Cochenille.

Eine gute trockne Cochenille (Honduras) enthält in 100 Theilen circa 6 Feuchtigkeit, 15—18 Fettsubstanz (Stearin, Elain, Margarin), 40—45 rothen Farbstoff, 3,5—5 Aschenbestandtheile, 7—11 in Aetzammon, Wasser und Weingeist unlösliche Bestandtheile. Der Farbstoff hat den Namen Carminsäure, Carmin, erhalten, welcher in Aetzalkaliflüssigkeiten, Aetzammon löslich ist und daraus durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Carmin des Handels ist keine reine Carminsäure. Seine Lösung in Aetzammon giebt eine vorzüglich rothe Tinte.

Das Pulver wird aus der durch Absieben vom Staube befreiten und bei gelinder Wärme getrockneten Cochenille im porcellanenen (nicht eisernen) Mörser dargestellt. Das Pulver ist nur ein mittelfeines, weil die Verwandlung der Cochenille für sich in ein feines Pulver wegen ihres Fettgehaltes sehr schwierig ist. Beim Mischen mit anderen Substanzen, wie Zucker, muss das mittelfeine Pulver noch besonders mit der zugemischten Substanz fein zerrieben werden. Pulvern der Cochenille.

Früher gebrauchte man die Cochenille gegen Atonie der Harnwerkzeuge, heute noch zuweilen mit Kalicarbonat verbunden zu 0,3—0,5—0,8 Gm. einige Male am Tage als Specificum gegen Keuchhusten, wo wahrscheinlich das Kalicarbonat das meiste wirken mag. Hauptsächlich verwendet man die Cochenille als Farbe für Zahnpulver, Mundwässer und in der Färberei zum Färben der Zeuge. Anwendung.

Das Recept zu ABERLE'S Keuchhustenmixtur lautet: Rp. Coccionellae 1,0; Kali carbonici dep. 3,0; Sacchari 10,0; Aquae dest. 100,0. S. 3—4stündlich einen Thee-, Kinder-, Esslöffel.

Codeïnum.

Kodeïn. Codeïnum. *Codéine. Codeia.*

Weisse oder gelblichweisse, oft deutlich rhombische Krystalle von alkalischer Reaction, bitterlichem Geschmack, beim Kochen mit Wasser vor der Lösung schmelzend, löslich in achtzig Theilen kaltem Wasser, leichter löslich in Weingeist und Aether. Vom Salmiakgeist werden sie in gleichem Maasse wie vom Wasser, von Aetzkalilauge aber nur sehr wenig, von verdünnten Säuren leicht gelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure ergeben sie eine anfangs farblose, auf Zusatz einer äusserst geringen Menge gelösten Eisenchlorids eine bläuliche Lösung. Beim Glühen verkohlen sie und verbrennen vollständig.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig auf.

Das Kodeïn wurde im Jahre 1832 von dem Franzosen ROBIQUET entdeckt und *Codéine* (von κώδεια oder κώδη, Mohnkopf) genannt. Er schied es aus dem von GREGORY zuerst dargestellten Doppelsalze, aus den Chlorhydraten des Morphins und Kodeïns bestehend, ab. ANDERSON untersuchte und bestimmte diese Opiumbase näher. Geschichtliches.

Das Kodeïn ist ein Alkaloid, zu 0,5—0,75 Proc. im Opium enthalten. Es wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Morphins nach der ROBERTSON'schen und von GREGORY modificirten Methode gewonnen. Der aus 1000,0 Gm. Opiumpulver mit kaltem Wasser bewirkte Auszug wird mit 100,0 Gm. Marmorpulver gemischt, nach dem Absetzen und Decanthiren zur Syrupdicke eingedampft, dann in 3 Litern kaltem Wasser gelöst, filtrirt, wiederum bis auf 750 CC. eingedampft und noch heiss mit 50,0 Gm. reinem Chlorcalcium in concentrirter Lösung und etwa 10 Gm. Salzsäure vermischt, nach einiger Zeit filtrirt, nochmals weiter eingedampft, nach Beseitigung etwa ausgeschiedener meconsaurer Kalkerde bis zur Syrupdicke abgedampft und zwei Wochen bei Seite gestellt. Darstellung.

Nach dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit in Gestalt dunkelbrauner Krystallmassen ein Doppelsalz, aus Morphin- und Kodeïnhydrochlorat bestehend, ausgeschieden. Diese Salzmasse wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und umkrystallisirt, wiederum gelöst mit thierischer Kohle entfärbt und die Lösung bis zum geringen Ueberschuss mit Aetzammon versetzt. Morphin wird dadurch vollständig abgeschieden, während Kodeïn in Lösung bleibt. Die durch Filtration von dem Morphin befreite Lösung enthält Chlorammonium und Kodeïnhydrochlorat. Sie wird mit etwas Kalilauge versetzt und erwärmt, um einen Theil des Chlorammoniums zu zersetzen, dann zur Krystallisation eingedampft. Das Kodeïnhydrochlorat, welches in 20 Theilen kaltem Wasser löslich ist, krystallisirt zuerst heraus. Zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit wird es in 5 Theilen heissem Wasser gelöst, mit Aetzkali daraus das Kodeïn (in Gestalt einer öligen oder geschmolzenen) Masse abgeschieden, nach dem Erkalten und Erhärten in verdünnter Salzsäure gelöst, mit thierischer Kohle behandelt, dann wiederum mit Aetzkali ausgefällt und endlich aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt.

Eigenschaften des Kodeïns.

Kodeïn bildet aus Wasser oder wasserhaltigem Aether krystallisirt grössere rhombische Prismen, aus wasserfreiem Aether oder Benzin krystallisirt kleinere stumpfe rhombische Octaëder. Im ersteren Falle enthält es Krystallwasser, im anderen nicht. Die Krystalle sind weiss oder gelblich-weiss, von stark alkalischer Reaction, mässig bitterem Geschmack, geruchlos. Die Hydratwasser enthaltenden Krystalle schmelzen mit Wasser erhitzt, bevor sie sich lösen. Es ist löslich in 80 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, in 17 Theilen kochendem Wasser. Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin lösen das Kodeïn leicht, nicht aber Petroläther. Es ist in circa 85 Theilen Aetzammonflüssigkeit löslich, nicht aber in Lösungen der fixen Aetzalkalien.

Die Formel des wasserhaltigen Kodeïns ist $C^{36} H^{21} NO^{6}, 2HO$ oder $C_{18} H_{21} NO_{3}, H_{2}O$. Seine Salze sind meist krystallisirbar und von sehr bitterem Geschmack.

Concentrirte Schwefelsäure löst Kodeïn farblos auf. Nach Verlauf von einer Woche zeigt sich diese Lösung blau gefärbt. Diese Färbung wird aber schneller hervorgebracht, wenn man der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zusetzt. Eine schnell erfolgende Identitätsreaction, welche die Pharmakopoe angiebt, ist, der farblosen Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine Spur Eisenchloridlösung zuzusetzen, wodurch ebenfalls eine Blaufärbung entsteht. Beim Erhitzen auf Platinblech schmelzen die Kodeïnkrystalle zuerst, verflüchtigen sich zum Theil, verkohlen und verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Da das Kodeïn dem Morphin ähnlich wirkt, so muss es auch abgesondert aufbewahrt werden.

Prüfung des Kodeins.

Das Kodeïn ist mit Morphin vermischt und mit Zucker und arabischem Gummi verfälscht vorgekommen. Die letzteren werden sich durch eine braune Lösung in concentrirter Schwefelsäure ergeben, das Morphin oder Morphinsalz durch seine Unlöslichkeit in Aether.

Anwendung.

Die Wirkung des Kodeïns entspricht derjenigen des Morphins, nur ist sie weit milder. Es soll einen ruhigen Schlaf verursachen und keine Schwere des Kopfes hinterlassen. Man giebt es zu 0,01—0,03—0,05 Gm. 1 bis 3mal täglich in Stelle des Morphins; zu 0,003—0,006—0,01 bei Keuchhusten der Kinder von 2 Jahren Alter an.

Der *Syrupus Codeïni* der franz. Ph. enthält in 100 Theilen 0,2 Gm. Kodeïn.

Ein Theelöffel davon enthält 0,01, ein Esslöffel 0,04 Gm. Kodeïn. Unsere Pharmakopoe giebt als grösste Einzeldosis 0,05, als Gesammtdosis auf den Tag 0,1 Gm. Kodeïn an.

Coffeïnum.

Kaffeïn. Koffeïn. Coffeïnum. Caffeïnum. Theïnum. Guaranïnum. *Caffeïne. Theïne. Guaranine.*

Farblose, seidenglänzende, zarte, schmale, gewöhnlich sehr lange, neutrale Krystalle von bitterlichem Geschmack, löslich in ungefähr hundert Theilen kaltem Wasser, in hundertsechzig Theilen absolutem Weingeist, in dreihundert Theilen Aether. Vom kochenden Wasser werden sie reichlich gelöst, so dass eine unter Kochung gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Mit Chlorwasser eingedampft oder mit concentrirter Salpetersäure gemischt werden sie zersetzt und hinterlassen dann bei gelinder Wärme eingedampft eine gelbe Masse, welche sich beim Befeuchten mit Salmiakgeist purpurroth färbt. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich völlig.

Geschichtliches. Vorkommen des Koffeïns.

Das Kaffeïn oder Koffeïn wurde 1820 von RUNGE, 1821 von PELLETIER und CAVENTOU, ROBIQUET aus dem Kaffee rein dargestellt, später von LIEBIG und WÖHLER seiner Zusammensetzung nach ermittelt. Das Kaffeïn fand OUDRY 1827 im Chinesischen Thee, TH. MARTIUS 1840 in der Guarana, STENHOUSE 1843 im Paraguaythee, ATTFIELD 1865 in der Kolanuss. Man findet es bis zu 5 Proc. in der Guarana, den Früchten von *Paulinĭa sorbĭlis*, zu 2—3 Proc. im Chinesischen Thee, zu 0,5—1 Proc. im Kaffee, zu 1—1,2 Proc. in den trocknen Kaffeeblättern, zu 0,5—1 Proc. im Paraguaythee (den trocknen Blättern von *Ilex Paraguayensis*), zu 2 Proc. in der Guru- oder Kolanuss, der Frucht der *Cola acuminăta* SCHOTT und ENDL., welche im mittleren Afrika zu Hause ist. Die Benennungen Koffeïn, Theïn, Guaranin, Psoraleïn bezeichnen einen und denselben Körper.

In jenen vegetabilischen Substanzen ist das Koffeïn an Kaffeegerbsäure und anderen Gerbstoffen verwandte Säuren gebunden.

Darstellung.

Es giebt eine Menge Darstellungsweisen, welche von denen anderer Alkaloide sehr abweichen, weil das Koffeïn nur schwach alkaloidische Eigenschaften besitzt. Hier will ich nur die einfachsten und auch im pharmaceutischen Laboratorium mit Vortheil ausführbaren Darstellungsmethoden erwähnen.

100 Th. guter Thee oder Theestaub, welchen man billig von Drogueriehandlungen Hamburgs oder Bremens bezieht, werden nach Zusatz von 10 Th. Kalkhydrat mit 300 Th. kochend heissem Wasser übergossen und 4 Stunden im Dampfbade digerirt, dann ausgepresst, die Pressrückstände noch einmal mit 150 Th. kochend heissem Wasser angerührt, wiederum digerirt und ausgepresst. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen mit 1 Th. Holzkohlenpulver gemischt und dann der Ruhe überlassen. Nach einem Tage wird filtrirt, der Bodensatz mit etwas warmem Wasser nachgewaschen und nun allmälig unter Umrühren mit soviel Bleiessig vermischt, als dadurch eine Fällung ent-

steht. Der Niederschlag wird durch Filtration gesondert, mit Wasser ausgewaschen, und aus dem Filtrat gelöstes Bleioxyd durch eine gerade genügende Menge Schwefelwasserstoff als Schwefelblei niedergeschlagen. Nach dem Absetzenlassen wird filtrirt, und das nun beinahe farblose Filtrat bis auf 30 Th. eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Aus der Mutterlauge, die man durch Abpressen absondert und bis auf 1/3 Volum einengt, gewinnt man weitere Krystalle. Die gesammelten Koffeïnkrystalle werden in 40 Th. Wasser und nach Zusatz von gereinigter thierischer Kohle durch Aufkochen gelöst, heiss filtrirt, das Filtrum mit kochend heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat durch Einengen und Beiseitestellen zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden ohne sie zu pressen in einem Filter gesammelt und auf Fliesspapier an einem lauwarmen Orte getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1½—2½ Proc. des Theestaubes.

Auch kann man, nachdem die Fällung mit Bleiessig geschehen ist, filtriren, die Flüssigkeit im Wasserbade concentriren, mit 2 Th. gepulv. schwefelsaurem Kali und 1 Th. Knochenkohle vermischen und im Wasserbade bis zur Trockne bringen. Der trockne Rückstand wird gepulvert und mit der genügenden Menge Chloroform extrahirt, von dem Chloroformauszuge das Chloroform im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in kochend heissem destillirten Wasser aufgelöst, wenn nöthig filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Auf diese Weise erhält man das Koffeïn alsbald schön weiss und rein. Filter und Colatorien werden gesammelt, mit heissem Wasser ausgezogen, und der Auszug eingeengt, bis er bei Seite gestellt Koffeïnkrystalle absetzt.

2 Kilog. Theestaub	10,0	Mark,
Kalkhydrat, Bleiessig, Schwefelwasserstoff, Filter, dest. Wasser, Kohle	2,0	„
Gefässe, Feuerung	1,0	„
38,0 Gm. Koffeïn	13,0	Mark.

100 Th. Kaffeebohnen (bessere Sorte) werden scharf getrocknet und grob gepulvert (oder auf einer Schrotmühle zermahlen) mit 15 Th. Kalkhydrat, 1 Th. Holzkohlenpulver und 20 Th. Wasser gemischt, die Mischung im Wasserbade trocken gemacht, gepulvert und im Verdrängungsapparat mit Weingeist (ungefähr 350 Th.) extrahirt. Der Auszug wird mit einem halben Volum Wasser vermischt in eine Destillirblase gebracht, der Weingeist abdestillirt, die wässerige zurückbleibende Flüssigkeit, um sie von dem fetten Oel zu befreien, durch ein genässtes Filter gegossen und zur Krystallisation gebracht. Die gewonnenen Krystalle werden in heissem Wasser gelöst, mit gereinigter thierischer Kohle digerirt, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Ist das Koffeïn noch nicht farblos, so muss es noch einmal umkrystallisirt werden. Ausbeute 0,6—0,9 Proc.

Die Abkochung von gepulverten Kaffeebohnen oder Thee wird mit Bleiessig von den Gerbsäuren befreit, filtrirt, zur Trockne eingedampft, entweder mit Chloroform extrahirt oder mit Sand gemischt und daraus das Koffeïn in derselben Weise, wie die Benzoësäure aus Benzoë, durch Sublimation abgeschieden.

Eigenschaften des Koffeïns.

Das Koffeïn bildet sehr lange oder kurze, oft sternförmig gruppirte, farblose, mehr oder weniger seidenglänzende, mässig bitter schmeckende Nadeln oder haarförmige Krystalle, welche sich in 80 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, 10 Th. kochendem Wasser, 35 Th. 90procentigem Weingeist, 550 Th. Aether, 5 Th. Chloroform lösen.

Aus Weingeist und Aether krystallisirt das Koffeïn wasserfrei. Die Formel des aus Wasser krystallisirten ist $C^{16}H^{10}N^4O^4 + 2HO$ oder $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. Strecker

stellte das Koffeïn künstlich dar durch 24stündiges Erhitzen des Theobrominsilbers ($C_7H_7AgN_4O_2$) mit Jodmethyl bei einer Temperatur von 100°. Hiernach lässt sich das Koffeïn als Methyl-Theobromin betrachten. Seine rationelle Formel wäre dann

$$\left.\begin{matrix}(CN)_2\\ CO\\ C_3H_4O\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2$$

Die wasserhaltigen Krystalle verlieren ihr Krystallwasser bei 120° und sublimiren bei 180° unzersetzt zu haarförmigen oder federartig gruppirten Krystallen. Der Koffeïndampf ist geruchlos. Koffeïn, obgleich ohne alkalische Reaction, ist ein alkaloidischer Körper, denn wir kennen ein chlorwasserstoffsaures und schwefelsaures Salz und Salzverbindungen mit Platinchlorid und mit Silbersalpeter. Mit schwachen Säuren giebt es keine Salze. Citrate, Arseniite, Lactate etc. des Koffeïns existiren daher nicht.

Wird Koffeïn mit rauchender Salpetersäure einige Minuten gekocht, die gelbe Lösung in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Aetzammonflüssigkeit befeuchtet, so entsteht eine dem Murexid ähnliche Purpurfärbung, die auf Zusatz von Aetzkali nicht wie bei dem Murexid in Blau übergeht, sondern verschwindet (STENHOUSE). Wird Koffeïn mit Chlorwasser zur Trockne abgedampft, so bleibt ein purpurrother Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb wird, die rothe Farbe aber beim Berühren mit Aetzammon wieder annimmt. Die Pharmakopöe hat ähnliche Identitätsreactionen angegeben. Kocht man nämlich das Koffeïn mit rauchender Salpetersäure, so findet unter Stickstoffoxydgasentwickelung Zersetzung statt, und es resultirt eine dunkelgelbe Lösung, welche eingeengt und dann noch warm mit Aetzammon sich purpurroth färbt. Mit Chlorwasser statt der rauchenden Salpetersäure ist die Erlangung dieser Reaction schwierig. Die Ursache der Reaction ist wahrscheinlich die durch Oxydation entstandene Amalinsäure.

Wird Koffeïn mit Barythydrat gekocht, so erhält man im Destillat Aetzammon und Methylamin, im Rückstande eine neue Base, das Coffeïdin.

Colla piscium.

Hausenblase. Fischleim. Ichthyocolla. *Ichthyocolle. Colle de poisson. Fishglue. Isinglass.*

Acipenser Huso *Linn.* und andere Arten des Geschlechts Acipenser.

Fast hornartige, entweder Blätter bildende oder zu Ringeln von Leyerform zusammengedrehte, weissliche, zähe, durchscheinende, irisirende, geschmack- und geruchlose Häute, fast völlig löslich in kochendem Wasser und in kochendem verdünntem Weingeist. Die Lösung bilde nach dem Erkalten eine Gallerte.

Gelbe, braune, in Wasser zu wenig lösliche Hausenblase werde verworfen.

Acipenser Sturio LINN Stör.
— **stellatus** PALL. Gesternter Stör, Scherg, Sewrjuga.
— **Huso** LINN. Hausenstör, Bjeluga.

Acipenser Güldenstaedtii Br. et R. Ester, Osseter.
— **Ruthenus** Linn. Sterlet.
Pisces. Ord. **Chondropterygii** (*Pisces cartilaginei,* Knorpelfische);
Fam. **Microstomata** (Kleinmäuler). B. und Ratzeb. Darst. d. Th. II. S. 1.

Die gute Hausenblase wird von den oben angegebenen und anderen Störarten gewonnen. Diese sind verschieden grosse, den Hechten in der Gestalt etwas ähnliche Fische, welche im Kaspischen und schwarzen Meere und den darin mündenden Flüssen, Wolga, Don und Donau, so wie in den Seen der Tartarei, im Ural, Balkasch und Alaktughul zu Hause sind. Der Stör erreicht eine Länge von 18 Fuss, der Hausenstör bis 24 Fuss. Zu Anfange des März kommt er in grossen Schaaren an die Küsten und in die Flussmündungen, um den Laich an steinigem Grunde abzusetzen. Man fängt ihn dann mit Harpunen, Speeren, Fangseilen, in einer Art Schleuse mit Fallthüre etc. Das Fleisch ist sehr schmackhaft, der Rogen liefert den Kaviar und die innere glänzendweisse Haut der Schwimmblase die Hausenblase. Die Schwimmblase wird in Stücke zerschnitten, abgewaschen und an die Luft gelegt. Dann wird die innere angefeuchtete Haut leicht von der oberen abgezogen, zwischen Holz gepresst (Hausenblase in Blättern) oder zu Hufeisen- oder leierähnlichen Formen (Hausenblase in Ringeln oder Klammern) zusammengerollt, getrocknet und in den Handel gebracht. Die beste Hausenblase ist die Russische oder Astrachansche, welche sowohl in Blättern als in Ringeln vorkommt. Die in Blättern lässt sich leichter zerkleinern. Eine gute Hausenblase ist weisslich, etwas ins Strohgelbe ziehend, hornartig durchsichtig, trocken, hart, zähe, biegsam, nur in der Richtung der Fasern zerreissbar, auf der Oberfläche meist glatt, ohne Geruch und von sehr schwachem fadem Geschmacke. Eine gute Sorte in Blättern ist leicht, sehr dünn und zeigt gegen das Licht gehalten einen irisirenden Schimmer. In kaltem Wasser quillt sie auf und wird weich. In Wasser von 40 bis 100° und in warmem verdünnten Weingeist löst sie sich allmälig unter Zurücklassung von wenigen weissen Häutchen, welche getrocknet ungefähr 3 Proc. der Hausenblase betragen. Mit 40 bis 50 Th. Wasser bildet sie bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich klare Gallerte, welche beim Erwärmen flüssig wird. Die Ungarische Sorte ist weit dicker, stärker runzlig, rauher, weniger durchscheinend, vielmehr schmutzig trübe und gelblich braun. Die heissen Auflösungen derselben haben einen thranartigen Geruch. Sie hinterlässt beim Auflösen 30 bis 60 Procent häutiges Gewebe. Sie wird aus den Gedärmen und der oberen Schwimmblasenhaut von *Acipenser-* und anderen Fischarten bereitet. Diese Sorte und auch Hausenblase, welche mit Blättern aus weissem Leim gemischt oder zusammengerollt in den Handel gebracht wird, sind verwerflich; ebenso die in neuerer Zeit in den Handel gekommene Brasilianische Hausenblase, welche eine trübe Gallerte giebt, aus der sich ein weisser salziger Schleim von widrigem Geschmack absetzt. Hausenblase in tropfenförmigen, krümligen und tafelförmigen Stücken hat entweder einen geringeren Werth oder ist der Verfälschung mit anderen Leimsubstanzen verdächtig. Die Hausenblase findet in der Technik und Oekonomie eine vielseitige Anwendung. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Bereituug des Engl. Klebpflasters, zur Darstellung von Gelees, Abkochungen etc.

Nach John besteht die gute Hausenblase in Proc. aus 70 Thierleim, 16 Osmazom, 2,5 in Wasser nicht löslicher Membran, 4 Kali- und Natronsalzen, phosphors. Kalkerde, freier Säure (vielleicht Milchsäure), 7,5 Feuchtigkeit. — Echte Hausenblase hinterlässt 0,5 Proc. Asche, unechte oder gewöhnlicher Leim 3 bis 10 Proc.

Ein vorzüglicher Kitt für Glas und Porzellan wird folgender Maassen bereitet: 5,0 Gm. gute Hausenblase werden klein geschnitten und in kaltem Wasser erweicht. Nachdem das Wasser abgegossen ist, löst man sie nebst 1,0 Gm. Ammoniakgummi unter gelindem Erwärmen in 85,0 Gm. einer Mischung aus 6 Th. höchstrekt. Weingeist und 14 Th. Wasser, colirt durch ein kleines Blechsieb und fügt der Colatur eine Auflösung von 1,3 Gm. Mastix in 15,0 Gm. Weingeist hinzu. Zum Gebrauch wird der Kitt durch gelindes Erwärmen flüssig gemacht und mit einem Pinsel auf die zu kittenden Bruchflächen aufgetragen.

Collodium.

Collodium. Kollodium. Kollod. *Collodion. Collodion.*

Nimm: Baumwolle einen (1) Theil, Salpetersäure von 1,420 specifischem Gewicht sieben (7) Theile, Schwefelsäure von 1,833 specifischem Gewicht acht (8) Theile, oder wenn eine Salpetersäure von jenem specifischen Gewicht nicht vorräthig sein sollte, Salpetersäure von 1,382 bis 1,390 specifischem Gewicht acht (8) Theile, Schwefelsäure von 1,833 specifischem Gewicht zwanzig (20) Theile.

Die Salpetersäure wird mit der Schwefelsäure gemischt, das Gemisch bis auf die Temperatur der Luft erkalten gelassen, dann die Baumwolle so hineingetragen, dass sie ganz von der Säure durchtränkt ist, hierauf stelle man 12 bis 24 Stunden bei Seite. Nun nimmt man die feste Masse heraus, wäscht sie aufs Beste mit destillirtem Wasser, presst sie aus und trocknet sie.

Von diesem Präparate schüttele man einen (1) Theil mit einem Gemisch aus achtzehn (18) Theilen Aether und drei (3) Theilen Weingeist zusammen, lasse alsdann absetzen und giesse die klare Flüssigkeit von dem Bodensatz ab.

Es soll eine syrupdicke Flüssigkeit sein, welche man in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Geschichtliches

MEYNARD (spr. mänahr) in Boston lehrte 1848 zuerst die sogenannte Schiessbaumwolle in weingeisthaltigem Aether aufzulösen und für chirurgische Zwecke zu verwenden. Die Lösung wurde Kollodium genannt.

Theorie der Darstellung der Kollodiumwolle

Die Darstellung des Kollodiums*) zerfällt in die Bereitung des Kolloxylins**) oder der Kollodiumwolle und die Auflösung dieses Präparats in weingeisthaltigem Aether.

Die sogenannten Kohlehydrate, jene organischen Substanzen, welche man als Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasser betrachtet, wozu auch die Cellulose oder Holzfaser gehört, werden unter gewissen Bedingungen bei Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure (NO^5), in der Art verändert, dass die Salpetersäure ein oder mehrere Aequivalente Wasser (HO) aus der Zusammensetzung des Kohlehydrats' verdrängt und dafür in gleicher Aequivalentzahl eintritt. Diese Substitution des Wassers durch Salpetersäure findet auch bei der Baumwolle, die eine ziemlich reine Cellulose ist und welcher die Formel

*) κολλώδης, leimähnlich; κόλλα, Leim; εἶδος, Gestalt.
**) κόλλα, Leim; ξύλον, Holz, Holzfaser.

$C^{12}H^{10}O^{10}$, oder verdoppelt = $C^{24}H^{20}O^{20}$, zukommt, statt. Wird ein Gemisch aus 1 Th. Baumwolle, 10 Th. Kalinitrat und 12—15 Th. Schwefelsäurehydrat, oder ein Gemisch aus Baumwolle, conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure bewerkstelligt, so disponirt die gegenwärtige Schwefelsäure, in Folge ihrer starken Verwandtschaft zum Wasser, die Salpetersäure, 3 Aeq. Wasser aus der Baumwollencellulose zu verdrängen und in die Stelle derselben einzutreten, also jene Wasseräquivalente in gleicher Anzahl zu substituiren. Die Baumwollenfaser ist in ihrem Baue nicht im geringsten verändert, sie enthält aber die Bestandtheile von 3 Aeq. Salpetersäure, so dass man ihr die Formel $C^{24}H^{17}O^{17}(NO^5)^3$ beilegen kann. Dieses Produkt ist das Kolloxylin oder die Kollodiumwolle. Gewaschen und getrocknet löst es sich in weingeisthaltigem Aether zu einer klaren schleimigen Flüssigkeit auf. Hat man zu seiner Erzeugung jene Mischung aus Kalisalpeter und Schwefelsäurehydrat angewendet, so ist die Bildung des Kolloxylins je nach der Trockenheit des Kalisalpeters und der Concentration der Schwefelsäure in einem Zeitraume von 5—30 Minuten vollendet. Lässt man nun das gebildete Kolloxylin länger der Einwirkung der Mischung ausgesetzt, so schreitet die Nitrication oder die Substitution der Wasseräquivalente der Cellulose durch Salpetersäure fort, und am Ende des erwähnten Zeitraumes ist die Baumwollenfaser zwar in ihrem Bau nicht weiter verändert, sie hat aber an Gewicht zugenommen und ist nun nach dem Auswaschen und Trocknen nicht mehr in weingeisthaltigem Aether löslich. Dieses Produkt aus der Baumwollenfaser enthält 5 Aeq. Salpetersäure und erhält die Formel $C^{24}H^{15}O^{15}(NO^5)^5+2HO$ oder $C^{24}H^{17}O^{17}(NO^5)^5$. Es ist diese Substanz das Pyroxylin*) oder die Schiessbaumwolle, welche nicht in weingeisthaltigem Aether löslich ist. Wird das Pyroxylin mit verdünnter Lösung des kohlensauren Natrons gekocht oder 1—2 Tage in sehr starker Aetzammonflüssigkeit macerirt, dann ausgewaschen und getrocknet, so erhält man eine im Aeusseren nicht veränderte Baumwolle, welche in weingeisthaltigem Aether löslich ist, aber nur 4 Aeq. Salpetersäure enthält, also durch die Formel $C^{24}H^{16}O^{16}(NO^5)^4+HO$ oder $C^{24}H^{17}O^{17}(NO^5)^4$ repräsentirt wird. Das Kolloxylin ist also gleichsam das Trisnitricat, das Pyroxylin das Pentanitricat, die zwischen beiden liegende Verbindung das Tetranitricat der Cellulose.

Das Kolloxylin, mit welchem Namen ich die Kollodiumwolle schon in meinem Commentar zur Preuss. Pharmakopöe bezeichnete, verpufft bei einer Temperatur zwischen 150—160° C., das Tetranitricat zwischen 140—150°, das Pyroxylin bei 110—120°. Pyroxylin in einem Gemisch aus Kalisalpeter und rauchender Schwefelsäure dargestellt, verpufft selbst bei 80° C., sowie durch heftigen Schlag, Stoss etc.

Das Kolloxylin wird durch kochend heisses Wasser nicht verändert, das Pyroxylin dagegen zum Theil in Tetranitricat übergeführt. Alle drei Nitricate werden durch rauchende Salpetersäure, sowie durch conc. Schwefelsäure gelöst.

Durch Kochen in Eisenchlorürlösung werden alle drei Nitricate in der Art zersetzt, dass die Salpetersäure theils als Stickoxydgas entweicht, theils das Eisen in Eisenoxyd überführt und zwar entstehen aus je 1 Aeq. Salpetersäure und 6 Aeq. Eisenoxydul 3 Aeq. Eisenoxyd. Bei diesem Process nimmt das Nitricat wieder Wasseräquivalente auf, und es resultirt eine in physischer und chemischer Hinsicht vollständig regenerirte Cellulose.

---

*) πῦρ, gen. πυρός, Feuer; ξύλον Holz. Bis jetzt machten die Chemiker zwischen Pyroxylin und Kolloxylin keinen Unterschied, sondern nannten auch die Kollodiumwolle Pyroxylin, von dem sie zwei Modificationen annahmen, eine in weingeisthaltigem Aether lösliche und eine unlösliche. Früher pflegte man das Pyroxylin auch mit Xyloidin (ξύλον, Holz. εἶδος, Gestalt) zu bezeichnen, jetzt jedoch versteht man unter letzterem Namen ein ähnliches Substitutionsprodukt aus dem Stärkemehl.

Die moderne Chemie rechnet ohne hinreichende Begründung das Colloxylin und Pyroxylin zu den Nitroverbindungen, d. h. solchen Verbindungen, in welchen H durch NO_2 substituirt ist, und nennt dieselben Nitrocellulose. Diese Verbindungen sind keineswegs wahre Nitroverbindungen (wie z. B. das Nitrobenzol) sondern genau genommen Nitrate oder Salpetersäureverbindungen, mit dem Nitroglycerin (Trinitrin $= \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$) vergleichbar, denn es entstehen aus der Nitrocellulose bei Einwirkung von Reductionsmitteln keine Amine, sondern Cellulose findet sich regenerirt. BECHAMPS setzte die Nitrocellulosen in die Reihe der Salpetersäureäther. Demnach erhalten sie die Formeln

Trinitrocellulose	Tetranitrocellulose	Pentanitrocellulose
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{17}O_7 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$2\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_{16}O_6 \\ (NO_2)_4 \end{matrix}\right\} O_4\right) + H_2O$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{15}O_5 \\ (NO_2)_5 \end{matrix}\right\} O_5 + H_2O.$

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zu der Bereitung des Kolloxylins über. Eine ziemlich reine Cellulose ist die Baumwolle, die Samenhaare von *Gossypium herbaceum*. Wie die Baumwolle im Handel vorkommt, ist sie mehr oder weniger mit anderen Theilen der Pflanze durchstreut oder mit Staub bedeckt. Hiervon wird sie durch die Operation des Krämpelns, Kardirens oder Kardätschens meist befreit. Eine gekrämpelte Baumwolle guter Qualität ist zwar von Unreinigkeiten befreit, aber zum Zweck des Krämpelns vorher mit fettem Oel conspergirt, daher fettig. Sie kann also nicht ohne weitere Vorbereitung zur Kolloxylindarstellung verwendet werden. Sowohl diese Baumwolle, als auch eine geringere Qualität, oder eine solche, die schon zur Wattenfabrikation gebraucht wurde, oder alte baumwollene Watte oder Scheerwolle werden durch Einweichen und Waschen in einer 4—5procentigen Lösung des krystallisirten kohlensauren Natrons, hierauf durch Waschen mit Wasser gereinigt, zerzupft und getrocknet.

Darstellung des Kolloxylins

Die reine oder die gereinigte trockne Baumwolle wird nun in eine Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure getaucht. Unsere Pharmakopöe hat je nach der Concentration der Salpetersäure zwei Verhältnisse angegeben, die sich innerhalb enger Grenzen bewegen und rein empirisch bemessen sind. Nach den Resultaten aus einer langen Reihe von Versuchen zu schliessen ist in Gemischen aus dem 3ten, dem 4ten und 5ten Salpetersäurehydrat mit Schwefelsäurehydrat nur die Bildung des Kolloxylins möglich, die des Pyroxylins aber völlig ausgeschlossen. Die spec. Gewichte jener Salpetersäurehydrate liegen zwischen 1,445 bis 1,380. Die Schwefelsäure muss sich soviel als möglich der Concentration des einfachen Hydrats nähern. Säuren von 1,833 bis 1,841 zeigten sich gleich wirksam. Eine Salpetersäure, deren spec. Gewicht unter 1,380 liegt, genügt kaum, die Kolloxylinbildung zu vollenden. Das doppelte Scheidewasser hat gemeiniglich ein spec. Gew. von 1,340—1,350, selten erreicht es ein Gewicht von 1,400. In den meisten Fällen wird man zur Darstellung einer concentrirteren Salpetersäure genöthigt sein, und man gewinnt dieselbe entweder aus Natronsalpeter (vergl. S. 99) oder Kalisalpeter (vergl. S. 97). Diese concentrirte Säure vermischt oder verdünnt man entsprechend mit doppeltem Scheidewasser. Bei der Rectification des doppelten Scheidewassers gewinnt man gegen das Ende der Destillation eine Säure von ungefähr 1,400—1,410 spec. Gew., welche für den vorliegenden Zweck ohne weiteres verwendbar ist. Ein geringer Chlorgehalt der Säure ist ohne Einfluss auf die Bildung des Kolloxylins, ein grosser dagegen vermindert die Ausbeute. Die spec. Gewichte der Schwefelsäure müssen über 1,830 hinausgehen. Das spec. Gew. der Engl. Schwefelsäure ist selten grösser, man vermischt sie daher mit rauchender, soweit es nöthig ist. Eine

dünne Schwefelsäure wirkt besonders im Verein mit einer dünnen Salpetersäure auflösend auf die Baumwollenfaser.

Die Zeitdauer der Verwandlung der Baumwolle in Kolloxylin richtet sich nach der Concentration der Säuren. Je specifisch schwerer diese sind, um so eher ist die Kolloxylinbildung beendigt. Auf das gebildete Kolloxylin scheint dann dieselbe Säuremischung, wenigstens in den ersten 8—10 Stunden, und bei gewöhnlicher Temperatur, keinen verändernden Einfluss auszuüben.

Die Temperatur der Mischung beider Säuren muss, wie auch die Pharmakopöe angiebt, auf das mittlere Temperaturmaass herabgegangen sein, ehe man die Baumwolle eintaucht. Die Mischungen der dünneren Salpetersäure mit der conc. Schwefelsäure nehmen stets einen höheren Temperaturgrad an. Eine Temperatur von 30° C. ist ohne bemerkbaren Einfluss auf die Bildung, so wie auf das Gewicht der Ausbeute des Kolloxylins. Mehrere Grade über diese Temperatur hinaus bildet sich mehr oder weniger ein Mono-, und Binitricat der Cellulose (Alkoholén), welches kurzfasriger, entweder in Weingeist löslicher, oder in weingeisthaltigem Aether schwerer oder trübe löslich ist, oder darin nur aufquillt, und was die Hauptsache ist, auch der Quantität nach um vieles geringer ausfällt.

Aus den Versuchen, die ich über das Verhältniss der Säuren zur Baumwolle und über die Zeit bis zur Beendigung der Kolloxylinbildung bei einer Temperatur von 15—20° C. angestellt habe, ergaben sich folgende Resultate:

Zwei (2) Theile Baumwolle erfordern

Salpetersäure Theile	Spec. Gew.	und	Schwefelsäure von 1,833 — 1,840 spec. Gew.	Die Bildung des Kolloxylins ist vollendet nach
11	1,460	„	11 Th.	5 Stunden
12	1,450	„	12 „	6 „
12½	1,440	„	13 „	7 „
13	1,430	„	14½ „	8 „
14	1,420	„	16 „	9 „
15	1,410	„	17 „	10 „
16	1,400	„	18½ „	12 „
17	1,390	„	20 „	15 „
18	1,380	„	22 „	20 „

Vortheilhaft ist es immer, die Verhältnisse der mittleren Posten dieser Reihe anzuwenden. Jede dieser Mischungen giebt ein vorzügliches Kolloxylin, welches 135—140 Proc. der in Arbeit genommenen Baumwolle beträgt. Wird diese in die noch heisse Mischung eingetragen, so geht die Ausbeute bis auf 125 bis 115 Proc. herab.

Das von unserer Pharmakopöe aufgenommene Verfahren ist nicht nur bequem und leicht auszuführen, wegen der Sicherheit, die es in der Erzeugung des Kolloxylins gewährt, es ist auch das empfehlenswertheste. Das Säuregemisch enthält gerade die Menge Wasser, welche die Einwirkung der Säuren auf das gebildete Kolloxylin aufhebt, also die weitere Nitrication der Cellulose abschliesst.

Man mischt die Säuren in einem Kolben oder einer passenden Flasche mit dünnem Boden und, wenn die Temperatur des Gemisches auf circa 20° herabgegangen ist, giesst man dieses in ein gläsernes oder porcellanenes geräumiges Gefäss (Becherglas, Zuckerhafen, Porcellanbüchse), dazu die Baumwolle und stampft diese mittelst eines gläsernen oder porcellanenen Spatels in die Flüssigkeit, bis eine gehörige Durchtränkung stattgefunden hat, schliesst das Gefäss mit einem Deckel und stellt es über die vorhin angegebene Zeit hinaus an einem Orte

von mittlerer Temperatur (15—20° C.) bei Seite. Ein gläsernes Gefäss ist geeigneter als ein undurchsichtiges, weil es die Durchdringung der Baumwolle mit der Säure besser beobachten lässt. Weisse oder opake Stellen in der Baumwollenmasse sind nicht oder nur unvollkommen von der Säure durchdrungen.

Nachdem das Gemisch die nöthige Zeit gestanden hat, füllt man das Gefäss zu 3/4 mit Brunnenwasser, hebt mit einem Glasstabe die Baumwollenmasse, die einen etwas starren Kuchen bildet, vom Boden des Gefässes, rührt einige Male um, giesst das Wasser ab und ersetzt es durch eine frische Portion. Nachdem man das Wasser noch einmal erneuert hat, zerzupft man das Kolloxylin mit den Händen und wäscht es mit Brunnenwasser, zuletzt mit etwas destillirtem Wasser so lange aus, bis das beim Drücken abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Man presst das Kolloxylin stark mit den Händen, zerzupft es, breitet es in einem Siebboden auf einer Lage Fliesspapier aus und lässt es an einem warmen Orte trocken werden. Obgleich das Kolloxylin weit über der Temperatur des kochenden Wassers verpufft, so ist es dennoch räthlich, unter dem Wasserkochpunkte liegende Trockenwärme einwirken zu lassen. Der Unterschied liegt ja nur einfach darin, dass die Austrocknung bei einer gelinden Wärme etwas länger dauert.

Das Auswaschen des Kolloxylins erfordert einige Aufmerksamkeit und diese ist besonders auf etwaige härtere Knoten in der Masse des Kolloxylins zu richten. Ein nicht genügend ausgewaschenes Produkt wird beim Trocknen stellenweise gelb. Man wird daher immer gut thun, zu den letzteren Portionen Waschwasser mässig warmes Wasser anzuwenden.

Ein (1) Th. des trocknen Kolloxylins giebt man in eine Flasche, die 30—40 Th. Wasser fassen kann, übergiesst es mit drei (3) Th. Weingeist und dann mit 18 Th. Aether von 0,725—0,730 spec. Gew. Will man einen schwereren Aether verbrauchen, so verringert man das Gewicht des Weingeistes und vermehrt das des Aethers. Die Mischung wird mehrmals umgeschüttelt, eine Viertel- bis halbe Stunde bei Seite gesetzt und wieder geschüttelt. Die Lösung bildet entweder eine schwerfliessende gelatinöse Masse oder eine syrupdicke Flüssigkeit. Im ersteren Falle setzt man noch soviel jener Mischung aus Weingeist und Aether zu, bis nach dem Umschütteln eine dicklichfliessende Flüssigkeit geworden ist. Dieselbe lässt man in der wohl verstopften Flasche 2—3 Tage absetzen und giesst die klare Flüssigkeit vom Bodensatze ab, oder man filtrirt in einem Stechheber durch ein lockeres Bäuschchen Baumwolle.

100,0 Gm.	gekrämpelte Baumwolle . . .	1,2 Mark
700,0 „	Salpetersäure v. 1,420 spec. Gew.	1,0 „
800,0 „	Schwefelsäure v. 1,835 spec. Gew.	0,3 „
Destill. Wasser, Gefässe	. . . .	0,5 „
500,0 Gm.	Weingeist	0,5 „
3000,0 „	Aether	6,0 „
3400,0 Gm.	filtrirtes Kollodium	9,5 Mark.

Vom Droguisten bezogen kostet diese Quantität circa 10,5 Mark, wozu noch Fracht und Verpackung kommen.

Der Bodensatz wird, wenn er eine gelatinöse Schicht enthält, mit weingeisthaltigem Aether einige Male umgeschüttelt und giebt dann ein dünneres Kollodium, das man filtrirt zum Verdünnen des während der Aufbewahrung zu dickflüssig gewordenen benutzt.

Eine andere früher viel befolgte Methode der Darstellung eines in Aetherweingeist löslichen Kolloxylins besteht in der Mischung der Baumwolle mit gepulvertem Kalisalpeter und conc. Schwefelsäure.

Die hauptsächlichsten Bedingungen zur glücklichen Ausführung der Kolloxy-

linbereitung mit Hilfe des Salpeters beruhen in einem richtigen Verhältniss von Kalisalpeter und conc. Schwefelsäure und in der Abwartung des Zeitraumes, welcher für die Einwirkung des sauren Salpetergemisches auf die Baumwolle bestimmt ist. Eine grössere Menge Schwefelsäure, sowie eine weit längere Zeit der Einwirkung veranlassen die Bildung von mehr oder weniger Pyroxylin, so dass eine nur theilweise oder eine gar nicht in weingeisthaltigem Aether lösliche Baumwollensubstanz gewonnen wird.

Der Kalisalpeter, der nicht mit einer zu grossen Chlorkaliummenge verunreinigt ist, wird gepulvert und dann getrocknet und wieder zerrieben angewendet. Die Schwefelsäure muss wenigstens ein spec. Gew. von 1,830 haben, wenn ihre Einwirkung von Erfolg sein soll. Das richtige Verhältniss des trocknen Kalisalpeters zum Schwefelsäurehydrat ist 10 : 12.

Auf 1 Th. Baumwolle und 10 Th. trocknen Kalisalpeter gehören

Schwefelsäure Theile	spec. Gew.	Dauer der Einwirkung bei mittlerer Temperatur
12	1,841	1/4 Stunde
13	1,838	1/3 „
14	1,835	1/2 „
15	1,832	3/4 „
16	1,830	1 „

Eine längere Zeit der Einwirkung unterstützt, wie oben schon bemerkt ist, die Bildung von Pyroxylin.

In einen porcellanenen, sogenannten Mixturmörser oder einen passenden irdenen Topf giebt man die Schwefelsäure, dazu den gepulverten Kalisalpeter, und befördert die Mischung beider durch Rühren mit dem Pistill oder einem porzellanenen Stabe. Nun erst, nach völliger Mischung, giebt man die Baumwolle in 3—4 Portionen hinzu, jede derselben alsbald durch Unterdrücken und Kneten mit der halbflüssigen Mischung tränkend. Beim Zumischen des Kalisalpeters zur Schwefelsäure tritt Erwärmung ein, dieselbe fällt während des Umrührens bald unter 35° C. Arbeitet man im Winter, so erwärmt man den Porcellanmörser, der hier das brauchbarste Mischgefäss ist, bis auf eine mittlere Temperatur. Ist Schwefelsäure und Salpeter unvollständig durchrührt und man arbeitet dann die Baumwolle unter, so findet an den Stellen, wo Baumwolle, Salpeter und Schwefelsäure sich plötzlich berühren, eine Oxydation der Baumwolle auf Kosten der Salpetersäure statt, es entwickeln sich dicke rothe Untersalpetersäuredämpfe, und wenn man nicht alsbald durch Drücken mit dem Pistill diesem Process Einhalt gebietet, so geht nicht nur ein grosser Theil Baumwolle verloren, das Kolloxylin wird auch gelb.

Die Mischung setzt man, nachdem das Gefäss mit einem Deckel oder einer Glasscheibe bedeckt ist, die angegebene Zeit hindurch bei Seite.

Man übergiesst nun die zu einem harten Kuchen erstarrte, Salpetersäuredämpfe aushauchende Masse mit Wasser, lässt einige Augenblicke stehen, giesst das Wasser ab, stösst den Kuchen mit Hilfe eines Porcellanspatels vom Boden des Mörsers ab und bringt ihn in einen Topf mit einer reichlichen Menge Wasser, zerbricht ihn und wäscht das weich aufquellende Kolloxylin wiederholt mit warmem Brunnenwasser, zuletzt mit destillirtem Wasser aus, bis das ausgedrückte Wasser nicht mehr sauer reagirt. Enthält das Kolloxylin noch Salztheile, so giebt es ein sehr trübes Kollodium.

Die Ausbeute an trocknem Kolloxylin beträgt 135—140 Proc. der in Arbeit genommenen Baumwolle, beträgt sie mehr, so ist sie auch bereits Pyroxylinhaltig.

100,0	Gm. Baumwolle	0,4	Mark,
335,0	„ gepulv. gereinigt. Salpeter	0,6	„
435,0	„ Schwefelsäure von 1,838 sp. Gew.	0,18	„
	Destill. Wasser, Gefässe	0,15	„
167,0	Gm. Weingeist	0,17	„
1000,0	„ Aether	2,0	„
	1125 Gm. klares Kollodium	3,5	Mark.

Wenn man das ohne grosse Anstrengung auszuführende Mischen grösserer Mengen Baumwolle mit dem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure, das weit leichtere und bequemere Auswaschen des Kolloxylins, endlich die grössere Sicherheit der Erzeugung desselben durch eine Mischung jener Säuren in Anschlag bringt, so wird man der von unserer Pharmakopöe aufgenommenen Bereitungsweise den Vorzug nicht versagen können, selbst wenn man auch von dem kleinen ökonomischen Vortheil absieht.

Auch mit Natronsalpeter und Schwefelsäure lässt sich ein Kolloxylin darstellen, es ist aber die Mischung beider weit starrer und daher die Untermischung der Baumwolle sehr schwierig.

Eigenschaften des Kollodiums.

Das Kollodium bildet eine neutrale, syrupdicke, fast klare oder schwach opalisirende, farblose Flüssigkeit, die durch genähertes Licht sich leicht entzündet, an der Luft schnell verdunstet und auf die trockne Haut gestrichen einen fest haftenden trocknen harten firniss- oder glasähnlichen Ueberzug hinterlässt, der die betreffende Hautstelle jedoch etwas zusammenzieht.

Anwendung des Kollodiums.

Das Kollodium wird mittelst eines Pinsels auf die Haut aufgetragen. Es wird gebraucht zur Schliessung von Wunden, zum Bedecken wunder Hautstellen, leichter Brandwunden, gichtischer und haemorrhoidaler Anschwellungen, erysipelatöser Entzündungen, Frostbeulen. Um die Kollodiumüberzüge elastischer zu machen, setzt man dem Kollodium etwa 1/2 Proc. Ricinusöl oder Mandelöl zu, oder man löst 1/4 Proc. Paraffin (durch Schütteln) darin auf. Vergl. Collodium elasticum.

Aufbewahrung.

Das Kollodium wird in gut verstopften Glasflaschen und an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrt. Die Kollodiumwolle, will man sie aufbewahren, schliesst man in trockne Gläser ein und bewahrt sie vor Sonnenlicht, im anderen Falle zersetzt sie sich. Beim Verpacken der Kollodiumwolle vermeide man bei warmer Tagestemperatur ein heftiges Zusammenpressen oder Stossen.

Prüfung.

Die Güte des Kollodiums ergiebt sich aus seiner Farblosigkeit, Klarheit und dem indifferenten Verhalten gegen blaues Lackmuspapier. Auf die trockne Haut gestrichen, muss es nach dem Abtrocknen einen glänzenden festen Ueberzug hinterlassen.

Collodium cantharidatum.

Blasenziehendes Kollodium. Collodĭum cantharidātum. Collodium cantharidāle. Collodium vesīcans. *Collodion cantharidal ou cantharidé.*

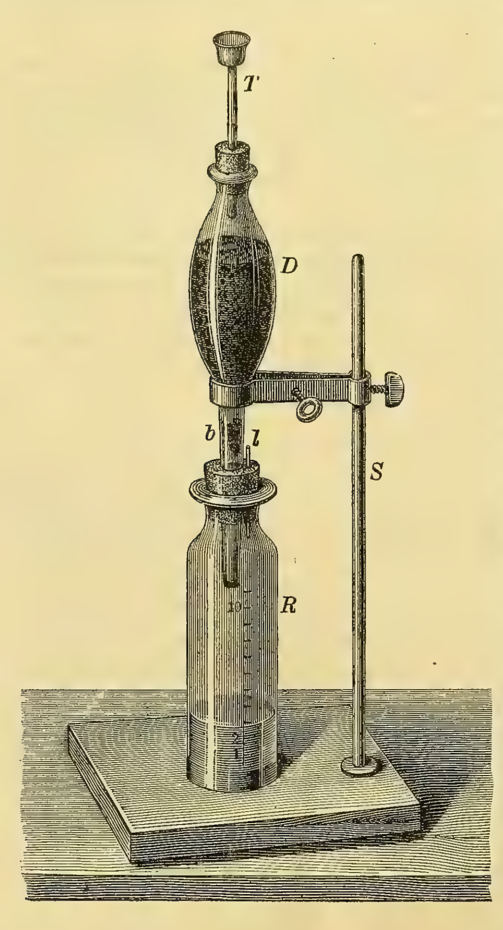
Man bereite es wie das Kollodium, aber in Stelle des Aethers nehme man Kantharidenäther (Aether cantharidatus), welcher in folgender Weise zu bereiten ist:

Nimm: Grob gepulverte Spanische Fliegen vier (4) Theile und Aether sechs (6) Theile. Nach der Maceration betrage die Colatur vier (4) Theile, welche in einem gut verschlossenen Gefäss aufzubewahren sind.

Es sei eine klare braungrünliche Flüssigkeit.

Dieses Vesicans hat der Apotheker JLISCH im Jahre 1848 zuerst dargestellt und fand essehr bald eine allgemeine Verbreitung.

Die Darstellung ist so einfach, dass sie keiner Erläuterung bedarf. In Betreff des *Aether cantharidatus* wäre zu bemerken, dass seine Darstellung mittelst der Deplacirmethode die sicherste und bequemste ist. Ein dazu brauchbarer Apparat besteht aus einem Deplacirtrichter *D* und einem Recipienten, der Flasche *R*. Letztere ist graduirt, um das Quantum der Colatur mit Sicherheit zu bestimmen. Der Deplacirtrichter ist dem Recipienten vermittelst eines durchbohrten Korkes, dem ein kleines 1 Mm. weites Luftröhrchen *l* eingefügt ist, aufgesetzt. Er enthält die zu extrahirende Substanz in Pulverform, hier das Cantharidenpulver, und ist nach unten in seinem Ausflussrohre, ungefähr bei *b* durch einen lockeren Ballen Fliesspapier und darüber mit einem lockeren Bausch Baumwolle geschlossen. In seine Einfüllöffnung ist mittelst eines Korkes ein Trichter zum Eingiessen des Menstruums, hier des Aethers, eingesetzt. Dem Apparat wird mittelst eines Stativs Halt und Sicherheit gegeben. Der Aether wird im Recipienten abgewogen, um den Stand seines Niveaus an der Maasscala zu erfahren, dann in ein anderes Gefäss gegossen und der Deplacirapparat zusammengesetzt. Man giesst nach und nach so viel Aether durch den Trichter (*T*) auf die Canthariden, dass diese gerade durchtränkt sind und stellt einen Tag, die Zeit der nöthigen Maceration, bei Seite. Alsdann setzt man das Aufgiessen des Aethers in angemessenen Portionen fort, bis das Colaturmaass im Recipienten erreicht ist. Hätte man 200,0 Gm. Cantharidenpulver in den Deplacirtrichter gegeben, so würde man also mit dem Aufgiessen des Aethers so lange fortfahren, bis die Colatur 300,0 Gm. beträgt. Da der mit den Cantharidenbestandtheilen beladene Aether specifisch schwerer als reiner Aether



ist, so muss man bei dem Einwägen des Aethers in den Recipienten behufs Erforschung des Colaturmaasses darauf Rücksicht nehmen. Statt des Niveaus von 300 Gm. Aether würde man hier z. B. mit dem Niveau von 375 Gm. Aether auch dem Colaturmaass des Cantharidenäthers am nächsten kommen. Nach der Deplacirung lässt sich dann durch Wägung das Maass von 300 Gm. Cantharidenäther richtig stellen.

Nur auf dem vorstehend angegebenen Wege lässt sich ein Aetherauszug mit bestimmtem Gehalt erreichen. Unsere Pharmakopöe hat noch die alte Methode des Macerirens, Colirens und Auspressens beibehalten. Dass hierbei theils durch Verdunstung, theils durch Verbleiben von Aether in den Species eine geringere Colatur gesammelt wird, ist leicht einzusehen. Daher bestimmte die Pharmakopöe für das Colaturmaass dasselbe Gewicht, welches die in Arbeit genommenen Canthariden hatten. Nehmen wir das vorhin herangezogene Gewicht der Canthariden, 200 Gm. an, so würden wir im Deplacirungswege 300 Gm. Colatur, nach der Pharmakopöe nur 200 Gm. gewinnen. Wenn man durch Abdunsten den Gehalt in beiden Colaturen bestimmt, so findet man, dass er bei Verwendung derselben Canthariden auch ganz derselbe ist. Allerdings halten im Deplacirungswege die Species im Trichter ein bedeutendes Volum Aether zurück, jedoch kann dieser Aether durch Wasser deplacirt, gesammelt und durch Maceration mit etwas Knochenkohle und durch Rectification wieder für denselben oder andere Zwecke brauchbar gemacht werden.

Die Aufbewahrung des Cantharidenäthers und des blasenziehenden Collodiums geschieht in Flaschen mit dicht eingesetzten Korkstopfen und am kühlen Orte, also im Keller. Die Pharmakopöe hat die Cantharidentinctur unter die Separanda gesetzt und das wohl mit Recht, dem blasenziehenden Collodium aber, welches die Bestandtheile der Canthariden in mehr als doppelter Menge enthält, giebt sie einen Platz neben Collodium und anderen unschuldigen Substanzen.

Das vorliegende Präparat ist ein vortreffliches Epispasticum und auch schätzenswerth, weil es sich an Körperstellen appliciren lässt, wo ein Spanischfliegenpflaster nicht festliegt, leicht herunterrutscht oder durch die Unruhe und Bewegungen des Kranken verschoben wird. Die Blase, welche entsteht, ist genau so gross wie die mit dem Mittel bestrichene Hautstelle.

Collodium elasticum.

Elastisches Kollodium. Collodium elasticum. Collodium flexile.
Collodion élastique. Flexible Collodion.

Nimm: Kollodium fünfzig (50) Theile und Ricinusöl einen (1) Theil. Durch Umschütteln werden sie gemischt.

Das Kollodium, die einfache Auflösung des Kolloxylins in Weingeist-Aether, hat die Eigenthümlichkeit, beim Eintrocknen sich zusammenzuziehen, so dass die austrocknende Kollodiumschicht in ihrer Flächenausdehnung durch Contraction kleiner wird, daher gleichzeitig die Hautfläche, welche damit bedeckt ist, zusammenzieht und eine Spannung derselben verursacht, sie hat auch das Unangenehme, nach einiger Zeit zu brechen und aus einander zu reissen. Jene Contractionskraft ist allerdings in manchen Fällen, wie bei Schliessung kleiner Wunden, Frostbeulen, Erysipelas, Orchitis, Carbunkeln dem Arzte recht er-

wünscht, in anderen Fällen aber, wo es nur darauf ankommt, die Hautfläche mit einer schützenden Decke zu versehen, z. B. bei Verbrennungen, Hautentzündungen, flechtenartigen Ausschlägen etc., nicht passend. Für diese letzteren Fälle hat nun die Pharmakopöe das *Collodium elasticum* recipirt. Der Name *Collodium flexile* wäre wohl der geeignetere gewesen, denn von der Bedeutung des Elastischen ist an dem Präparat nicht viel zu entdecken. Die Pharmakopöe hat den H. E. RICHTER'schen Vorschlag, zur Erzeugung der Flexibilität Ricinusöl anzuwenden, angenommen, es kann ähnliches aber auch durch geringe Zusätze von Glycerin, Bleipflaster, Paraffin, Olivenöl, Harzcerat u. a. erreicht werden.

Colophonium.

Geigenharz. Kolophon. Kalophonium. Resina Colophonium. Pix Graeca. *Colophane. Arcanson. Colophony. Brown resin.*

Ein weisslichgelbes oder gelbbraunes, durchscheinendes, sprödes, leicht zerreibliches Harz mit breit- und flachmuschligem Bruche; fast ohne Geruch und Geschmack, welches bei einer Wärme von 135° schmilzt und in Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht löslich ist.

Darstellung und Handelssorten.

Das Kolophon wird als Rückstand bei der Terpenthinöldestillation aus dem Terpenthin (vergl. *Terebinthina communis)* gewonnen. Im Handel unterscheidet man ein weisses (Französisches, Amerikanisches) und ein braunes (Deutsches) oder schwarzes Kolophon. Das weisse ist von gelblicher oder gelber Farbe, die andere Sorte ist mehr oder weniger braun. Für die pharmaceutische Praxis giebt man der helleren Sorte den Vorzug.

Eigenschaften des Kolophons.

Das Kolophon ist ein zerreibliches, gelbliches oder braunes, glasartig durchsichtiges, bisweilen nur durchscheinendes, kalt geruchloses Harz, von terpenthinartigem Geschmacke. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 130—135° C., löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, zum Theil nur in Steinöl und lässt sich mit festen Fettstoffen zusammenschmelzen. Mit Aetzalkalien giebt es Harzseifen.

Das Kolophon besteht aus den isomeren Harzsäuren, welche auch der gemeine Terpenthin und das Fichtenharz enthalten, wie Pininsäure und Sylvinsäure. Ausser diesen Säuren enthält es noch Kolopholsäure, welche durch Bräunung der Pininsäure in Folge der Schmelzungshitze entstanden ist und nur eine isomerische Abänderung letzterer zu sein scheint.

Anwendung des Kolophons.

Als mittelfeines Pulver wird das Kolophon theils in der Veterinairpraxis, theils zum Aufstreuen auf blutende Wunden gebraucht. Das Pulver adhärirt ungemein an glatten festen Körpern, wesshalb es auch zum Bestreichen der Violinbogen, glatter Maschinentheile, an denen man eine starke Reibung bezweckt etc., gebraucht wird. Beim Verzinnen der Kupfergefässe und beim Löthen dient es als desoxydirende Substanz.

Der Name Kolophon.

Das Kolophon soll seinen Namen der Stadt Κολοφών an der Küste Lydiens, von wo es in den Handel gebracht sein soll, verdanken. Wahrscheinlicher ist

die Ableitung des Namens von κολοφών, Gipfel, Spitze, Endpunkt einer Sache, insofern das Kolophon als das Endresultat aus der Erhitzung der Terpenthine gewonnen wird.

Conchae praeparatae.

Präparirte Austerschalen.

Austerschalen werden mit gemeinem Wasser ausgekocht, mit einer Borstenbürste vom Schmutz gereinigt und gut abgewaschen getrocknet, dann gepulvert und nach dem Pulvern lävigirt.

Sie bilden ein weisses und höchst feines Pulver. Beim Aufgiessen von Salzsäure muss dasselbe aufbrausen, und darf die daraus gewonnene Lösung mit käuflichem Ammon nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag geben.

Ostrea edulis Linn. Gemeine Auster.
Animalia evertebrata (wirbellose Thiere); **Mollusca** (Weichthiere); Subord. **Acephăla** (Kopflose); Fam. **Ostracēa** (Austermuscheln oder Austern).

Die Auster, *Ostrēa edūlis*, hängt in grossen Mengen an Felsen (Austerbänken) und Pflanzen im Atlantischen und Mittelländischen Meere und wird auch in eigenen Parks oder künstlichen Austerbänken gehegt. Ihre Schale ist 2klappig, rundlich, von gelblich- oder grünlichbrauner oder grauer Farbe. Die Schalen sind aussen rauh, mit wellenförmigen schuppigen Lagen bedeckt. Die Bestandtheile der Schalen sind kohlensaure Kalkerde 95 Proc., phosphorsaure Kalkerde 2 Proc., Kieselerde 0,4 Proc., thierischer, in Wasser unlöslicher, schleimartiger Stoff.

Im höchstfeinpräparirten Zustande werden die Austerschalen in der Medicin als Absorbens und Antacidum gebraucht. Die Darstellung ist nicht lohnend und wird nur in einem Laboratorium ausgeführt, wo überflüssige Arbeitskräfte vorhanden sind.

Darstellung.

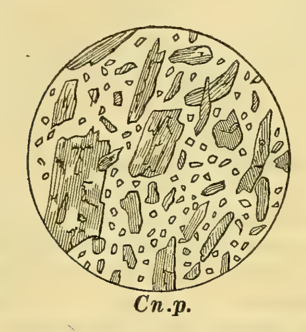
Um die rohen Austerschalen von den aussen anhängenden Unreinigkeiten zu reinigen, kocht man sie mit Wasser aus, reinigt sie mit einer Borstenbürste, wäscht sie mit reinem Wasser ab und trocknet sie. Alsdann werden sie, nachdem man die äussere farbige Schale mit einem Messer abgestossen hat, durch Stossen im Mörser in ein mittelfeines Pulver verwandelt und in einem Porzellanmörser oder auf einem Reibstein unter Zusatz von Wasser höchst fein gerieben (lävigirt). Durch Schlämmen werden zuletzt die beigemischten gröberen Theile entfernt. Die nassen höchstfeinen Austerschalen werden nun auf Colatorien gebracht, um das Wasser abtropfen zu lassen, hierauf auf Teller in kleinen Häufchen ausgebreitet, bei mässiger Hitze oder im Wasserbade getrocknet und dann, nachdem sie durch ein feines Sieb geschlagen sind, aufbewahrt. Die gröberen glänzenden Theile werden weggeworfen, denn ihr Werth steht zu der Arbeit, welche sie zu ihrer Präparirung bedürfen, in keinem Verhältnisse. Im Allgemeinen bezieht man die präparirten Austerschalen von den Droguisten.

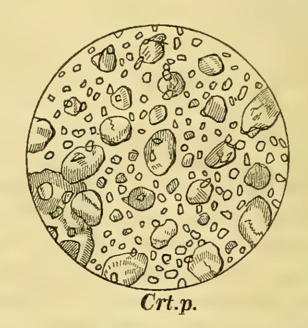
Eigenschaften.

Die präparirten Austerschalen stellen ein feines unfühlbares weisses Pulver dar, welches keine glänzenden Theile enthält und sich in kalter Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen und Zurücklassung weniger bräunlicher Flocken völlig löst. Die Lösung mit Aetzammon im Ueberschuss versetzt lässt einen

Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde fallen. Eine Unterschiebung von Kreide entdeckt man, wenn man eine Probe zwischen den Zähnen kaut. Das Präparat aus den Austerschalen enthält, wenn es auch ein unfühlbares Pulver für die Finger ist, stets feste scharfe Partikelchen, die zwischen den Zähnen und mit der Zunge bei einiger Aufmerksamkeit leicht kenntlich sind. Der Kreide fehlen diese scharfen Partikelchen.

Leicht und sicher sind beide Substanzen unter dem Mikroskop zu erkennen. Die präparirten Austerschalen bestehen aus kleinen rundlichen, eckigen und länglichen Partikeln und dann grösseren und verschieden grossen, mehr oder weniger platten oder tafelförmigen, länglichen, keilförmigen, theils Prismen ähnlichen, meist durchsichtigen Stückchen. Die mit Glycerin befeuchtete Schlämm-





Cn. p. präparirte Austerschalen. *Crt. p.* Schlämmkreide, 400fache Vergrösserung.

kreide bietet dem Auge kleine und grössere, aber weniger verschieden grosse, rundliche oder abgerundete, der Linsen- und Kugelform sich nähernde, also nicht platte Partikel.

Die präparirten Austerschalen sind ein Substitut für gebranntes Hirschhorn, *Cornu Cervi ustum*, präparirte Krebsaugen, *Lapĭdes* s. *Ocŭli Cancrōrum praep.*, etc.

Coniinum.

Coniin. Koniin. Coniīnum. Cicutīnum. *Conéine. Conine. Cicutine. Conicine. Conia.*

Eine farblose oder gelbliche, öläbnliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und 0,89 specifischem Gewicht, welche mit jeder Menge Weingeist, Aether, Chloroform, Oelen mischbar und in hundert Theilen kaltem Wasser löslich ist.

Die wässerige Lösung, welche alkalisch reagirt, muss beim Erwärmen trübe, beim Erkalten wieder klar werden. Von mit Salzsäure angesäuertem Wasser werde es leicht gelöst, welche Lösung mit Platinchlorid keinen Niederschlag geben darf. Beim Erwärmen darf es sich nicht trüben. In starker Hitze muss es völlig flüchtig sein.

Es ist in gut verschlossenen, vor Licht geschützten Gefässen höchst vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches und Vorkommen.

Das Koniin wurde von GISECKE 1826 zuerst beobachtet und später von GEIGER 1830 rein dargestellt. Es ist ein Bestandtheil des gefleckten Schierlings, *Conīum maculātum*, und findet sich theils frei, theils an Pflanzensäuren (z. B. Aepfelsäure) gebunden, sehr reichlich in der während der Blüthe gesammelten Pflanze, in grösster Menge aber in den nicht völlig gereiften Früchten. Begleitet ist hier das Koniin von einer anderen ähnlichen Base, dem Konydrin, welches von WERTHEIM 1856 entdeckt wurde, und in den Früchten des Schierlings zu ungefähr 0,013 Proc. enthalten ist.

Darstellung.

Die Darstellung des Koniins im pharmaceutischen Laboratorium ist von Vortheil, wenn eben Schierlingsfrüchte in Menge und billig zur Hand sind. Im Ganzen ist das Koniin ein selten angewendetes Medikament. Die Ausbeute aus dem frischen Samen beträgt ungefähr 0,3 Proc., aus dem frischen Kraute 0,03—0,04 Proc.

Die Darstellungsweise ist in ihren Hauptoperationen meist die von GEIGER angegebene. 10 Th. zerstossene frische Schierlingsfrüchte *(Fructus Conii maculati)*, 60 Th. Wasser, 5 Th. gelöschter Kalk und 1¼ Th. Pottasche (oder für Kalk und Pottasche 4 Th. trocknes Aetznatron) werden aus einer Blase so lange destillirt, als noch alkalisch reagirendes und nach Conium riechendes Wasser übergeht. Das auf dem Wasser schwimmende und in demselben gelöste, von Ammon begleitete Koniin wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Dieser Rückstand wird behufs Trennung des Koniinsulfats vom Ammonsulfat in einem Glase so oft mit einer aus 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist bestehenden Mischung geschüttelt, als dieselbe noch etwas daraus aufnimmt. Von der filtrirten klaren, ätherweingeistigen, Koniinsulfat gelöst enthaltenden Flüssigkeit wird der Aether und Weingeist in einer Retorte abgezogen und der Rückstand in einer Porzellanschale über dem Wasserbade so lange unter öfterem Hinzugiessen von etwas Wasser erwärmt, bis aller Weingeist verdunstet ist.

Der so erhaltene Rückstand wird in einer Retorte bis zur stark alkalischen Reaction mit Aetzkalilauge versetzt und im Chlorcalciumbade zur Trockne destillirt. Das Destillat bildet in der Ruhe zwei Schichten, eine obere, aus wasserhaltigem Koniin bestehende und eine untere, aus einer Lösung des Koniin's in Wasser bestehende. Letztere wird mit Schwefelsäure neutralisirt eingeengt, dann mit Aetznatron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die obere Flüssigkeitsschicht und das nach der Verdampfung des Aethers verbleibende Koniin (aus der Ausschüttelung mit Aether) wird über Schwefelsäure an einem kalten Orte ausgetrocknet und von anhängendem Ammon befreit.

WERTHEIM änderte diese Methode der Darstellung dahin ab, dass er das pflanzliche Material bei Digestionswärme mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt und diesen Auszug mit Aetzkali der Destillation unterwirft, dann die Koniinsulfatlösung mit überschüssiger concentrirter Aetzlauge versetzt, mit Aether ausschüttelt, die ätherische Koniinlösung in der Wärme vom Aether befreit und den Rückstand endlich im Oelbade im Wasserstoffgasstrome destillirt, wobei er das zuerst übergehende, hauptsächlich Wasser und Aether enthaltene Destillat absondert und das folgende bei 160—180° erfolgende Destillat als reines Koniin auffängt. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur geht zuletzt eine zweite das Koniin begleitende Base, das Konydrin, über.

Eigenschaften des Koniins.

Das officinelle Koniin bildet eine stark alkalische, farblose, häufig etwas gelbliche, ölartige Flüssigkeit von 0,88—0,89 spec. Gew., von durchdringendem, betäuben-

dem, widrigem, zu Thränen reizendem Schierlingsgeruch und von scharfem unangenehmem tabaksähnlichem Geschmacke. Es ist ungefähr in 100 Th. Wasser löslich, jedoch ist es darin in der Kälte löslicher als in der Wärme, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung sich in der Wärme trübt. Andererseits nimmt Koniin in niedriger Temperatur ¼ bis ein gleiches Volum Wasser auf, welche schon beim Erwärmen mit der Hand zum Theil abscheidet und Trübung verursacht. Koniin ist in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Chloroform, Benzin leicht löslich, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. An der Luft wird es dunkler und verharzt. Wird dem Koniin ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab genähert, so bilden sich ähnliche Nebel, wie vom Ammon. Es ist ein sauerstofffreies Alkaloid. Seine Formel ist $C^{16}H^{15}N$ oder $C_8H_{15}N$ (nach GERHARDT). Die rationelle Formel, welche die moderne Chemie giebt, ist $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_7\\C_4H_7\\H\end{matrix}\right\}N$. SCHIFF stellte Koniin aus dem Butyraldehyd künstlich dar.

Das Koniin, dessen Kochpunkt nach den verschiedenen Angaben zwischen 160 und 180° C. liegt, wird bei der Destillation bei Luftzutritt in geringem Grade zersetzt. Aus Silberlösung scheidet es metallisches Silber ab und entwickelt bei der Oxydation mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder beim Verdunsten der Lösung seiner Platin- und Quecksilbersalze Buttersäure. Es fällt Thonerde und die Oxyde der Schwermetalle aus ihren Lösungen und bildet mit Säuren Salze, von denen sich viele schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Verflüchtigung von Koniin zersetzen. Das Koniinhydrochlorat oder salzsaure Koniin, $C^{16}H^{15}N,HCl$, krystallisirt in langen Nadeln, ist luftbeständig, seine Lösung färbt sich aber beim Eindampfen. Das schwefelsaure Salz ist schwer krystallisirbar und bildet gemeiniglich eine gummige Substanz. Koniin koagulirt Eiweiss.

In dem Schierling hat WERTHEIM ein zweites Alkaloid, das Konydrin, $C^{16}H^{17}NO^2$, gefunden, was sich jedoch als ein Koniinbihydrat, $C^{16}H^{15}N+2HO$, ansehen lässt. Die rationelle Formel ist $\left.\begin{matrix}(C_8H_{16}O)''\\H\end{matrix}\right\}N$. Mit anhydrischer Phosphorsäure behandelt, giebt das Konydrin Koniin aus. Es bildet rein perlglänzende irisirende Krystallblätter, die dem Koniin ähnlich riechen, weniger giftig, weit leichter in Wasser löslich sind, bei geringer Wärme schmelzen, bei 150—210° C. sublimiren und bei 225° zu sieden anfangen.

Aufbewahrung des Koniins. Das Koniin gehört zu den starken Giften und wird neben Strychnin und anderen ähnlichen Substanzen in kleinen mit Glasstopfen versehenen und gut tektirten Gläsern vor Licht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Konydrin, zuweilen auch Methylkoniin sind Begleiter des Koniins, jedoch von ziemlich gleicher Wirkung mit diesem. Da ihre Abscheidung ferner eine sehr schwierige ist, so bilden sie auch kein störendes Objekt in der Güte des Koniins. Verfälschungen sind flüchtige Oele und Ammoniak. Letzteres entsteht bei der freiwilligen Zersetzung des Koniins, besonders in Folge einer sorglosen Aufbewahrung. Man giebt in ein Reagirgläschen 2 Tropfen Koniin, 10 Tropfen Wasser und dann 3 Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Es entsteht eine klare Lösung. Ein beigemischtes Oel würde sich hierbei leicht erkennbar absondern. Giebt man nun zu der Lösung ein 6faches Volum wasserfreien Weingeist und stellt einige Augenblicke bei Seite, so bildet sich ein krystallinischer Bodensatz von Salmiak, wenn eine erhebliche Verunreinigung mit Ammon vorliegt. Eine

Spur Ammon, die man durch den Niederschlag, den Platinchlorid in der wässrigen salzsauren Lösung hervorbringt, erforscht, wird man häufig antreffen, wenn man bedenkt, dass das Koniin oft eine lange Reihe von Jahren, ohne in Gebrauch zu kommen, aufbewahrt wird. Eine Spur Ammon sollte also kaum beanstandet werden; unsere Pharmakopöe will jedoch das Koniin total frei von Ammon wissen. Das Koniin darf sich ferner beim Erwärmen nicht trüben, im anderen Falle enthält es Wasser in Lösung.

Anwendung des Koniins.

Das Koniin ist ein heftiges Gift. Auf der Haut wirkt es stark reizend, Röthe und heftigen Schmerz erzeugend. Innerlich in starker Gabe genommen bewirkt es Lähmung der Muskeln und endlich Asphyxie. Die Pupille erweitert es nicht. Man giebt es zu 0,0005—0,001 Gm. mehrmals täglich in wässrig-weingeistiger Lösung bei skrofulösen Augenentzündungen mit Lichtscheu, schmerzhaftem Tripper, Krampfhusten, Keuchhusten, Neuralgien etc. Die Dosis periculosa geht nach der Pharmakopöe über 0,001, pro die über 0,003 Gm. hinaus. Die subcutane Injection beträgt von einer Lösung von 0,05 Gm. Koniin in verdünntem Weingeist und Wasser ana 2,5 Gm. ungefähr 0,1—0,3 Gm.

Cortex Cascarillae.

Kaskarillrinde. *Cascarille. Chacrille. Cascarilla.*

Croton Eluteria, Croton Cascarilla Bennett.

Eine harte, aus rinnenförmigen oder eingerollten, bis zu zwei Millimeter dicken Bruchstücken bestehende Rinde, mit einer dünnen, aussen weisslichen, durch sich kreuzende Risse gefurchten, oft zum Theil schon abgelösten Korkschicht, und einer gleichfalls aussen rissigen, etwas dickeren, rothbraunen, auf dem Bruche hornartigen Innenrinde, auf dem Querdurchschnitt strahlenförmig streifig, mit zu keilförmigen Bündeln zusammengedrängten Strahlen. Die Rinde erzeugt beim Kauen Brennen im Munde, ist von bitterem Geschmack und aromatischem Geruch. Beigemischte Aestchen sind zu verwerfen.

Croton Eluteria, C. Cascarilla, C. Sloanei Bennett.
Fam. **Euphorbiaceae** Juss. Sexualsystem: **Monoecia Monandria.**

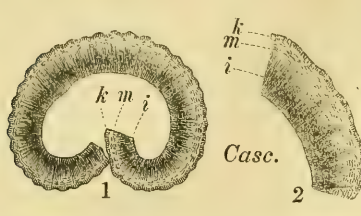
Geschichtliches.

Die Kaskarillrinde kam erst in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts nach Europa und wurde hier anfangs als Räuchermittel und zur Parfümirung des Tabaks benutzt. Ein Braunschweigischer Arzt, Stisser, beschrieb und empfahl sie 1684. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts fand sie als bitteres Stomachicum und Tonicum Aufnahme in den Arzneischatz. Der Name *Cascarilla* ist das Diminutiv vom Spanischen *Cascara*, Rinde.

Charakteristik der Kaskarille.

Obige strauchartigen Bäumchen sind auf den Antillen, Bahămainseln, in Peru, Paraguay, zum Theil auch in den südlichen Nordamerikanischen Staaten heimisch und liefern die Kaskarille. Diese Rinde kommt in röhrenförmigen Stücken zu uns, die 5 bis 10 Ctm. lang sind, 1 bis 2,5 Ctm. im Durchmesser und durchschnittlich 2,0 Mm. Dicke haben. Auf dem Bruche ist sie eben, hornartig und

dunkelbraun. Die Unterfläche ist eben, fein gestreift. Im Uebrigen sind die ihr zukommenden Eigenschaften von unserer Pharmakopöe ausreichend angegeben.



1. Querschnitt von Cort. Cascarillae. *k* Korkschicht, *m* Mittelschicht, *i* Bast, 4 bis 5mal vergrössert. 2. Ein Theil des Querschnittes, 8 mal vergrössert.

Der Querschnitt mit einem scharfen Messer ist glatt, wachsglänzend. Die Schnittfläche angefeuchtet und mit dem Vergrösserungsglase betrachtet, lässt eine grauweissliche, stellenweise fehlende Korkschicht (*k*), ein braunes, weiss marmorirtes, tangential gestrecktes Parenchym (*m*) und eine dunklere röthlichbraune glänzende radialgestreifte, sternförmig vorspringend sich ausbreitende Bastschicht (*i*) erkennen.

Handelssorten. Mitunter findet man eine sehr kräftig riechende und schmeckende Kaskarille, *Cascarilla nova*, welche aus kleinen dünnen Stücken und zarten glatten Röhrchen besteht, und dem äusseren Ansehen nach der Weidenrinde sehr ähnlich ist. Im Handel wird eine gute Sorte, welche von den kleinen Zweigstücken und durch Absieben von Staub, Gruss, kleinen Stücken und Aestchen befreit ist (gesiebte Waare), und eine schlechtere verwerfliche Sorte, *Cortex Cascarillae parvus*, aus kleinen unansehnlichen Rindenstücken und Grusswerk bestehend, unterschieden. Die gesiebte Waare ist die officinelle.

Bestandtheile der Kaskarilla. Die Bestandtheile der Kaskarille sind: ätherisches gewürzhaftes Oel (1 Proc.) von 0,938 spec. Gew.; in Aether und absolut. Weingeist lösliches gewürzhaftes Harz ohne saure Eigenschaften; in Weingeist leicht, nicht in Aether lösliches, geruch- und geschmackloses Harz, welches den sauren Harzen angehört; Gerbstoff; Satzmehl; Cascarillin oder Kaskarillbitter; Kalk- und Kalisalze; Eisenoxyd; Kieselerde. Das Cascarillin ist ein weisser krystallinischer geruchloser, bitter schmeckender, neutraler Körper, welcher in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich ist und von conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe aufgelöst wird. Es enthält keinen Stickstoff. Durch Bleisalze und Gerbsäure wird es nicht gefällt.

Cortex Chinae Calisayae.

Kalisayarinde. Kalisayachina. Königschina. Cortex Chinae regĭus s. Calisaўae. *Quinquina calisaya. Quinquina jaune royal. Yellow bark.*

Cinchona Calisaya Weddell.

Der ziemlich flache, ein bis zwei Centimeter dicke, braunroth-gelbe Bast des Stammes, auf dem Querschnitt mit im Parenchym vertheilten, jedoch radial geordneten Bastzellen; aussen auf der Oberfläche mit grossen, etwas muschelförmigen, scharf gerandeten Vertiefungen oder oft und zwar zum Theil mit harten, aus abwechselnden dunkleren und helleren Schichten gebildeten Borkeschuppen bedeckt; auf dem Bruche ist sie gleichmässig, sehr kurz und spröde splitterig und mit einer glatten und wegen hervortretender Bastzellen glänzend schimmernden Innenfläche versehen. Den Vorzug verdient die sogenannte Bolivianische Monopol-Rinde.

Man verwechsele sie nicht mit den beiden Rinden sowohl der gelben, wie der rothfarbenen oder der Pitoya-Rinde, welche aus Neu-Granada gebracht werden. Die Kalisayarinde soll in *hundert Theilen* wenigstens *zwei Theile* Chinabasen enthalten.

Cortex Chinae fuscus.

Braune Chinarinde. China grisĕa. *Quinquina gris. Grey bark. Silver-bark.*

Cinchona micrantha Ruiz et Pavon und andere Arten der Gattung Cinchona.

Die ziemlich bis drei Millimeter dicke Rinde der Zweige in zusammengerollten Stücken von der Dicke eines Federkiels bis zu derjenigen des kleinen Fingers, in der Mittelschicht mit einem fast schwarzen Harzringe, auf dem Bruche nach aussen hin glatt, nach innen aber faserig. Angewendet werden nur die sogenannte Huanoco-Rinde von zimmtbrauner Farbe, mit stellenweise weisser Aussenfläche, mit häufigen Längsrissen und fast ohne Querrisse, ferner die sogenannte Loxa-Rinde von brauner Farbe, mit aschgrauer Aussenfläche und häufigen, von einander entfernten Querrissen. Zu verwerfen sind die schlechteren Rinden mit sehr glatter oder schuppigrunzliger Aussenfläche, von leberbrauner oder aussen schwärzlicher Farbe, bei welchen der dunkele Ring in der Mittelrinde fehlt.

Cortex Chinae ruber.

Rothe Chinarinde. *Quinquina rouge. Red bark.*

Cinchona succirubra Pavon und andere nicht hinreichend bekannte Arten.

Flache oder fast rinnenförmige, einen halben bis zu zwei Centimeter dicke Stücke, mit dunkel braunrother und mit ovalen Warzen besetzter, häufig der Länge nach gefurchter, entweder korkartiger oder auch harter Borke; mit dickem, bräunlichrothem, faserigem, auf dem Bruche stellenweise splitterigem, anf dem Querschnitte innerhalb des Parenchyms mit radialen Bastzellen versehenem Baste. Beim Kauen erweist sich die Rinde zusammenziehend und von sehr bitterem Geschmack. Verworfen müssen die dünnen eingerollten, leichten und blasseren Stückchen werden.

Diese Rinde darf nicht mit der China rubiginosa, welche mehr faserig und von fast pomeranzengelber Farbe ist, verwechselt werden.

Geschichtliches.

Die Chinarinde*) wurde erst gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts in Europa bekannt. Die Heilkraft der Rinde als Fiebermittel soll der Sage nach dadurch entdeckt sein, dass ein Peruaner, der am Wechselfieber litt, mit dem

*) Das Wort China stammt von dem Peruanischen *kina*, Rinde.

33*

Wasser aus einer Lache, worin Chinabäume lagen, sich den Durst zu löschen suchte und darauf vom Fieber befreit wurde. Die Rinde soll von dieser Zeit an von den Eingeborenen als Fiebermittel gebraucht worden sein. Als später 1638 die Gräfin DEL CINCHON, Gemahlin des Vicekönigs von Peru, am Fieber daniederlag, nahm sie auf Anrathen des Corregidor von Loxa, LOPEZ DE CANNIZERES, Chinarinde und verlor das Fieber, wesshalb auch die gepulverte Rinde *Pulvis Comitessae* genannt wurde. 1640 wurde die Chinarinde durch JUAN DEL VEGO, Leibarzt des Vicekönigs von Peru, nach Spanien gebracht und angewendet, jedoch erst im Jahre 1679 wendete man ihr grössere Aufmerksamkeit zu, nachdem sie ROBERT TALBOR aus Chambridge an LUDWIG XIV. von Frankreich als Geheimmittel verkauft hatte. Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts mittelte JUSSIEU mit LA CONDAMINE in Peru bei Loxa den Baum aus, welcher die Rinde liefert und welchen LINNÉ *Cinchona officinalis* nannte. Seit dieser Zeit haben die Botaniker und Naturforscher, besonders aber Männer wie WEDDELL, SCHLEIDEN, KARSTEN, HOWARD, BERG u. A. die Forschungen über die Mutterpflanzen der Chinarinden und die histologischen und chemischen Verhältnisse eifrig fortgesetzt.

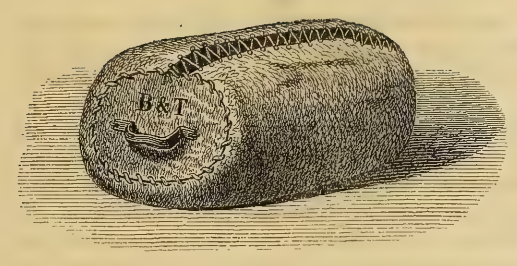
Vorkommen der Chinarinde.

Die Cinchonen, welche die Chinarinden liefern, gehören zu den Rubiaceen und im Sexualsystem in die Pentandria Monogynia. Sie sind immergrüne, häufig mächtig hohe, einzeln oder in kleineren oder grösseren Gruppen stehende Bäume und Sträucher der Wälder der Andeskette Südamerikas zwischen 20° S. Br. und 10° N. Br., wo sie in einer 1000—3500 Meter über dem Meeresspiegel befindlichen Region gedeihen. Sie lieben ein feuchtes Klima und eine Mitteltemperatur von 12—15° C.

Die Franzosen haben verschiedene Cinchonen, welche die besseren Chinarinden liefern, im Jahre 1851 nach Algier zu verpflanzen gesucht, ohne jedoch zu befriedigenden Erfolgen zu gelangen. Erfolgreicher erscheint die Cinchonenzucht auf der Insel Réunion (Bourbon) zu werden. Glücklicher waren die Holländer, welche unter Beihilfe des Botanikers HASSKARL in den Jahren 1854 bis 1856 eine Cinchonencultur nach den Hochebenen Javas verlegten, welche heut sich eines befriedigenden Gedeihens erfreut und einen wohlthätigen Einfluss auf unseren Chinarindenmarkt in Aussicht stellt. Im Jahre 1852 machte der Englische Botaniker ROYLE (sprich reul) die Ostindische Compagnie auf das Gelingen einer Cinchonencultur auf den blauen Bergen der Malabarküste und den südlichen Vorbergen des Himalaja aufmerksam. Vermittelst der Bemühungen des Botanikers MARKHAM (spr. markämm), SPRUCE (spr. spruhs) und CROSS (spr. kross), sowie des Gärtners MAC IVOR (spr. mäck eivör) und Anderer entstanden in Ostindien an verschiedenen Orten, besonders zu Utacamund, Cinchonapflanzungen. Es wurden ferner Pflanzungen angelegt in Hakgalla auf Ceylon, zu Dardschiling am südöstlichen Himalaja, auf Jamaica, Trinidad, dann auf Neu-Seeland und zu Brisbane im Queensland an der Ostküste Australiens. Die Cinchonencultur zu Utacamund (Ootacamund) scheint sich der reichsten Erfolge zu erfreuen, und die Zahl der Cinchonenindividuen fast auf 3 Millionen gebracht zu haben.

Einsammlung der Chinarinden.

Das Einsammeln der Rinde in dem Vaterlande der Cinchonen ist an keine bestimmte Jahreszeit gebunden und wird, je nachdem die Witterung es erlaubt, von den Rindenschälern (Cascarilleros), die von den verschiedenen Handlungshäusern ausgeschickt werden, ohne weitere Schonung der Chinabäume ausgeführt. Gewöhnlich wird der Baum erst gefällt und dann geschält. Ein solches Verfahren ist einer völligen Devastation der Chinabäume gleich. Die sorgsam



Zerone.

getrockneten Rinden werden ohne Sortirung in Kisten, Wachstuch oder Häute (Zeronen) gepackt in den Handel gebracht. Die Sortirung der Rinden geschieht gemeiniglich erst in den grösseren Handelsplätzen Europas. Die hauptsächlichsten Exporthäfen für Chinarinden sind Carthagena, Valparaiso, Lima, Arica und Buenos-Ayres.

Anatomische Verhältnisse der Chinarinden.

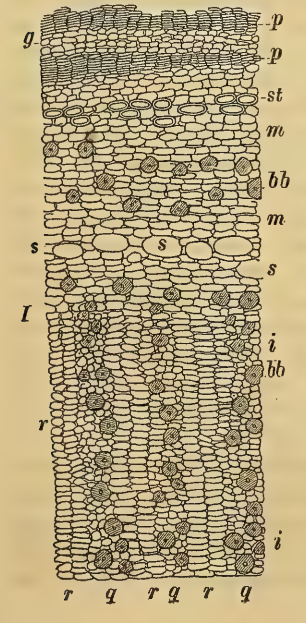
Die Chinarinden kommen in verschiedener Form in den Handel. Die röhrig-eingerollten Stücke sind die Rinden der Zweige, die rinnenförmigen die Rinden der Aeste, die mehr oder weniger flachen dicken Stücke die Rinden des Stammes.

Der Querschnitt der Zweig- und Astrinden zeigt mehrere Schichtungen und zwar eine äussere, mittlere und innere Rindenschicht. Die äussere Rindenschicht oder Aussenrinde wird, je nachdem in ihr Kork oder Borke vorwaltet, als Korkschicht *(peridērma)* oder als Borke *(rhytidōma)* unterschieden. Gemeiniglich nennt man diese äussere Rindenlage Periderm. Sie hängt mit der unter ihr liegenden faserlosen eigentlichen Rindenschicht, der Mittelschicht, Mittelrinde oder Parenchymschicht *(parenchȳma)*, zusammen und diese wieder mit der zu unterst liegenden faserreichen I n n e n r i n d e, B a s t s c h i c h t, Bast, Faserschicht (*liber*, *pleurenchȳma*). Eine Epidermis ist nicht oder bei den sehr jungen Rinden nur in Spuren vorhanden.

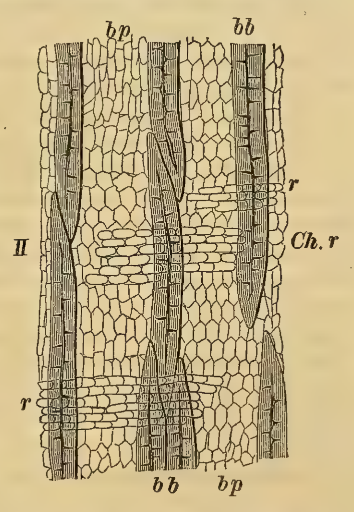
k b m

Querschnitt einer Astrinde. *k* Periderm, *m* Parenchymschicht, *b* Bastschicht.

Die Rinden des Stammes sind selten noch mit dem Periderm bedeckt und bestehen entweder allein aus dem Bast (u n b e d e c k t e R i n d e n) oder aus dem Bast, bedeckt mit einer mehr oder weniger von Kork (Peridermaschichten) durchsetzten Parenchymschicht. Die durch-



I Chinarinde. Schematische Darstellung eines Abschnitts einer Querschnittfläche. *pp* Peridermaschicht; *g* abgestorbene Mittelschicht; *m* Parenchymschicht, Mittelschicht, Mittelrinde; *ii* Innenrinde oder Bast; *s* Saftröhren; *st* Steinzellen; *bb* Bastbündel; *r* Markstrahlen; *q* Baststrahlen.
(35—40fache Lin. Vergrösserung.)



II Abschnitt einer radialen Längsschnittfläche des Bastes der Kalisayarinde. *bb* Bastbündel; *bp* Bastparenchym; *r* Markstrahlen.
(50—60 fache Lin. Vergrösserung.)

setzenden Peridermaschichten (in Form dunkler harzglänzender Streifen) gehen allmälich, wie bekannt, in Borke *(rhytidōma)* über, lösen sich schuppig ab und hinterlassen auf der Bastschicht muldenförmige Vertiefungen (Borkegruben, Fingerfurchen) zurück.

Die Parenchyma- oder Mittelschicht ist entweder rein braun oder mit weissen Punkten (Krystallbündeln) durchstreut, gewöhnlich dunkler gefärbt als die Bastschicht. Die Mittelschicht besteht vorwiegend aus tangential gestreckten Zellen. In manchen Rinden ist sie von einzelnen wenigen oder mehreren, oft in Gruppen zusammenstehenden Stein- oder Saftzellen (*st*) durchsetzt. In der Calisayarinde fehlen diese Steinzellen gänzlich. In der Mittelschicht sehr vieler Chinarinden finden sich ferner spärlich oder häufig Saftröhren oder Milchsaftgefässe (*s*), mehr oder weniger gerade und lange, der Axe parallellaufende Röhren, gefüllt mit gefärbter, amorpher, auf Gerbstoff reagirender Substanz. Bei der getrockneten Rinde erscheint die jene Saftröhren enthaltende Gewebeschicht auf dem Querdurchschnitt dunkel oder schwarz harzartig glänzend und wird mit Harzring bezeichnet.

Die Bastschicht, der werthvolle Theil der Chinarinden, ist, wie sich aus vorstehender Zeichnung ergiebt, durch keine scharfe Linie von der Parenchymaschicht abgegrenzt, auch von keinen keilförmigen Zeichnungen oder Markstrahlen durchsetzt. Die Bastzellen erscheinen im Querschnitt als glänzende dunkele, im auffallenden Lichte als diaphane weissgelbliche Punkte und sind nicht zu regelmässigen Bündeln vereinigt, sondern liegen vereinzelt oder in unregelmässigen Gruppen oder in unterbrochenen radialen Reihen in dem Parenchym (Füllgewebe) vertheilt.

Die Bastzellen sind ein wichtiges histologisches Merkmal der Chinarinden. Sie sind spindelförmig, gerade, selten etwas gebogen, glatt und laufen in eine kurze dicke Spitze aus. Ausnahmsweise sind sie bei *Cinchona lutea* von knorriger Form.

Der Bruch, Querbruch. Von der Vertheilung, Ordnung und Beschaffenheit der Bastzellen ist die Beschaffenheit der Bruchfläche abhängig. Der Werth der Chinarinden beruht auf dem grösseren oder geringeren Gehalt an Chinin oder Cinchonin. Die oberflächliche Erkennung dieses Gehaltes knüpft sich (nach WEDDELL) an die Eigenthümlichkeiten des Bruches. Ein ebener Bruch, Korkbruch, deutet auf vorwiegenden Cinchoningehalt, eine Bruchfläche mit ungleich langen fadenförmigen Spitzen, die aus der Dicke der Rinde hervortreten, Fadenbruch, giebt einen geringen Chiningehalt an, dagegen ist eine Bruchfläche mit kurzen, fast gleich langen, spröden Spitzen, Faserbruch, eine Anzeige von Chininreichthum. Der Bruch entspricht der Struktur der Rinde. Das Periderm ist faserlos und hat daher eine glatte Bruchfläche, die Bastschicht ist faserig (weder bandartig noch blätterig). Je nachdem die Rinde aus Bast besteht, ist auch der Bruch durch die ganze Dicke der Rinde splitterig oder faserig, ist die Rinde dagegen noch mit Periderm versehen, so ist der Bruch nach aussen glatt nach innen faserig. Der Bruch ist, wie z. B. bei der Calisaya-China, glasig-splitterig (kurz-, fein- und steifsplitterig), oder er ist lang-, fein- und weichfaserig, oder endlich grobfaserig (stumpf- oder dickfaserig). In den Bastfasern sind hauptsächlich die Alkaloïde, in dem Parenchym die Chinagerbsäure enthalten.

Chinarinden des Handels.

Gemeiniglich theilt man die Chinarinden des Handels in 4 Klassen, nämlich in 1. braune oder graue oder Perurinden (Huanoco-China, Loxa-China, Lima-China, Jaën-China); 2. gelbe oder Boliviarinden (Calisaya-China, Cusco-China, Pitaya-China etc.), 3. rothe; 4. falsche oder unechte, welche von den Gattungen *Ladenbergia*, *Exostemma* etc. (Cinchonaceen) herkommen (Para-China, China nova, Brasilianische rothe China, Piton-China etc.).

Cortex Chinae Calisayae. Königschina.

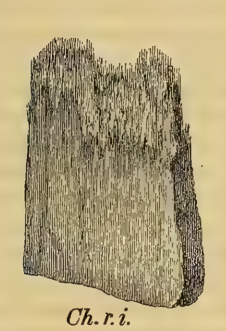
Die Calisayarinde kommt in zwei Formen vor, in Röhren und in flachen Stücken. Erstere nennt man bedeckte, letztere unbedeckte. Sie kommt von *Cinchona Calisaya* WEDDELL aus Bolivia und dem südlichen Peru.

I. Unbedeckte oder flache Calisaya-China, sogenannte Monopol-Calisaya-China,*) *Cortex Chinae Monopolii* s. *sine epidermide*, kommt in dichten schweren flachen Stücken vor, welche 8 bis 60 Centim. lang, 3 bis 10 und auch mehr Centim. breit, 4—15 Millm. dick sind. Man unterscheidet im Handel eine



Ch. r. a.

Ein Stück Calisayarinde die Oberfläche mit den muschelförmigen Vertiefungen, sowie die kurzsplittrige Bruchfläche zeigend. *k.* Borkerest.



Ch. r. i.

Ein Stück Calisayarinde, die Innenfläche und die kurzsplittrige Bruchfläche zeigend.

Bolivianische oder Monopolwaare und eine Peruanische Waare, letztere ist etwas heller an Farbe, im Bruche lockerer, oft mit Ueberresten der Borke bedeckt. Die unbedeckte Calisaya ist der (zimmtbraune) Bast des Stammes. In der Regel fehlen die Rindenschichten. Unsere Pharmakopöe, welche nur diese Waare in den Gebrauch ziehen lässt, hat eine genügende Beschreibung gegeben. Die Hauptkennzeichen sind: die egal kurz- und feinsplittrige Fläche des Querbruchs; die leicht abbrechenden Splitter dieses Bruchs (glassplittriger Bruch), dann die scharfrandigen, grubenartigen Vertiefungen auf der Aussenfläche, welche WEDDELL mit Fingerfurchen bezeichnet und den Spuren nicht unähnlich sind, welche die Finger beim Eindrücken in eine weiche Masse hinterlassen. In Betreff der histologischen Verhältnisse ist zu bemerken, dass auf dem Querschnitt mit der Loupe die hornartigen, in radialen Reihen gegen die Rinde locker, gegen das Holz gedrängter stehenden Bastzellen zu erkennen sind. Diese Bastzellen sind dick und gelb, und auf dem Längsschnitt mit ihren spitzen Enden in einander gekeilt. Die Baststrahlen bestehen aus kleinzelligem Parenchym und den zu unterbrochenen Reihen geordneten Bastzellen und kleinen Bastzellengruppen. Der Geschmack der unbedeckten Calisayarinde ist bitter, entwickelt sich allmälig beim Kauen und ist kaum adstringirend. Die Güte der

*) Der angestrengte Chinarindenexport aus Bolivia liess die Regierung daselbst eine Ausrottung der geschätzteren Cinchonenarten, da an eine Nachpflanzung nicht gedacht wurde, befürchten. Im Jahre 1833 übertrug daher die Regierung den Alleinhandel (Monopol) einer Kompagnie zu La Paz, untersagte sogar 1854 die Ausfuhr gänzlich, so dass die nach dieser Zeit im Handel vorkommende unbedeckte Calisaya aus aufgehäuften Lagern der Monopolwaare herrührte oder durch Schmuggelhandel ausgeführt wurde.

Rinde ergiebt sich aus dem Gehalt an Alkaloiden. Eine gute Rinde enthält davon höchstens 4 Proc., und zwar Chinin durchschnittlich 2,9 Proc. und Cinchonin durchschnittlich 0,8 Proc.

Von Wichtigkeit ist die Untermischung und Verwechslung der unbedeckten Calisaya mit anderen Rinden von geringerem Werthe. Solche Rinden sind:

1. Flache Guanuco-China (wahrscheinlich die Stammrinde von *Cinchōna micrantha* und *rotundifolia* WEDDELL). Diese besteht gleichfalls nur aus dem Bast. Die Stücke sind nicht so gross wie die der Calisaya, aussen gleichmässig braungelb, hier und da mit unregelmässig vertheilten schwarzen Flecken, undeutlichen, längeren, gemeiniglich spitzverlaufenden Fingerfurchen, die mehr das Ansehen von Längsfurchen haben. Die Splitter des Querbruchs sind zwar fein und kurz, aber zähe und springen nicht so leicht ab. Die Rinde enthält durchschnittlich 0,4 Proc. Chinin, 1 Proc. Cinchonin.

2. Flache Carabaya-China, (Calisaya fibrōsa oder sogenannte leichte Calisaya oder rothe Cusco-Rinde, von *Cinchona scrobiculāta* abstammend) ist höchstens 5 Millim. dick, oft mit der Rindenschicht, die fest ansitzt, bedeckt, mit Längsfurchen und einzelnen höckrigen Unebenheiten. Die Fingerfurchen der von der Rindenschicht freien Bastschicht sind schwach und undeutlich. Bei vorhandener Mittelschicht findet sich im Querbruch der Harzring. Die Farbe ist mehr rothbraun bis hellrothbraun, die Innenfläche grobstreifig, die Bruchfläche langsplitterig. Gehalt: 1—1,2 Proc. Chinin, 0,3—0,4 Proc. Cinchonin.

3. Pitaya-China (Pitoya-China) kommt aus Neu-Granada. Sie bildet dichte harte schwere, 4—8 Millim. dicke, flache oder rinnenförmige, häufig rückwärts gekrümmte Stücke, stellenweise mit der dünnen weichen schwammigen, unregelmässig flachrissigen, schmutziggelben Rindenschicht bedeckt. Der braungelbe Bast ist theils eben, theils mit geschlängelten schmalen tiefen Furchen. Der Querbruch ist nach aussen dichter und dunkler (harzig), nach innen fein- oder dünnsplitterig. Durchschnittlicher Gehalt: 1,8 Proc. Chinin, 0,8 Proc. Cinchonin.

4. Flache Cusco-China, China de Cusco, bildet grosse bis zu 6 Millim. dicke Stücke. Die hier und da vorhandene Rindenschicht ist dünn, weisslich, mit kleinen Höckern und unregelmässigen Quer- und Längsrissen. Die Aussenfläche der Bastschicht ist im Ganzen eben. Der Querbruch der ganzen Rinde zeigt nach Aussen eine dünne dichte harzige, nach innen eine grobsplittrige Schicht. Von dem Periderm befreit ist der Bruch durchweg grobsplitterig. Sie enthält durchschnittlich 0,3 Proc. Chinin, 0,3 Proc. Cinchonin.

5. Carthagena-China. *China flava fibrosa.* Die theilweise vorhandene Rindenschicht ist ochergelb, dünn, abgerieben oder unregelmässig längsrissig, hier und da mit einer weisslichen oder blass ochergelben weichen Korkschicht bedeckt. Der Querbruch ist uneben, lang- und dünnsplitterig, die Unterfläche des Bastes ochergelb. Durchschnittlicher Gehalt: 1 Proc. Chinin, 0,5 Proc. Cinchonin.

China rubiginōsa soll eine Rinde derselben Art sein. Sie unterscheidet sich nur durch einen mehr roth gefärbten Bast.

II. Die bedeckte oder gerollte Calisaya-China wird von der Deutschen Pharmakopöe nicht zugelassen, weil sie weniger alkaloidreich ist als die unbedeckte, indem bekanntlich der Alkaloidgehalt sich in der Bastschicht concentrirt. Nichts desto weniger beträgt ihr Alkaloidgehalt 2 Proc. und darüber. Die bedeckte Rinde ist die Rinde der Aeste. Sie kommt in Röhren von 1,2 — 4,0 Centim. Durchmesser, 1,0—8,0 Mm. Dicke im Handel vor. Aussen ist sie uneben höckerig, grau oder milchweiss, mit starken Längsleisten und tiefen

Längs- uud Querrissen, welche 4eckige Felder abgrenzen. An den Stellen, wo die Bastschicht bloss liegt, ist die Aussenseite dunkel kastanienbraun, glatt oder mit schwachen, anastomosirenden Unebenheiten gezeichnet. Der Querbruch ist nach aussen dicht, dunkelbraun und harzig, nach innen (im Bast) heller, fein und kurzsplitterig. Die Innenfläche der Bastschicht ist braungelb und feinfaserig. Die dünnen Röhren sind alkaloidarm. Eine Verwechselung mit einer Röhrenchina aus der Klasse der grauen Chinarinden ist nicht gut möglich, da diese sich durch ihre mehr unregelmässigen Längs- oder Querrisse und durch den ungleich grobsplittrigen Querbruch der Bastschicht hinreichend unterscheiden.

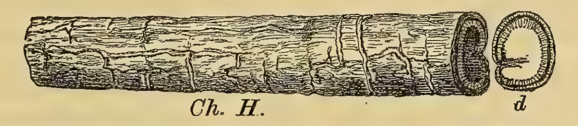
Der kalt bereitete Aufguss der Calisaya-China ist weingelb, das Decoct rothgelb, beim Erkalten milchig werdend und einen braungelben Bodensatz fallen lassend. Nach dem Filtriren wird es von Leimlösung nicht, von Brechweinstein kaum getrübt. Gerbsäure erzeugt einen weisslich gelben, Eisensalze einen blassgrünen Niederschlag.

Cortex Chinae fuscus s. officinalis. Braune oder graue China.

Diese Waare kommt meist in Röhren, auch in flachen von der Rindenschicht befreiten Stücken in den Handel. Die Röhren bestehen aus den Ast- und Zweigrinden der *Cinchōna micrāntha*, *C. purpurĕa*, *C. lanceolāta*, *C. glandulifèra* Ruiz und Pavon.

Die Pharmakopöe lässt der Huanoco- und auch der Loxa-China den Vorzug geben.

Huanoco- oder Guanoco-China kommt in 8—50 Centim. langen, 0,4 bis 2,5 Centim. im Durchmesser haltenden, 0,1 bis 0,8 Centim. dicken, geraden oder ein wenig gebogenen Stücken mit eingerollten oder über einander gerollten Rändern, an denen die Bastschicht bloss liegt, vor. Die dickeren Röhren sind zuweilen der Länge nach gespalten. Die äussere Rindenschicht ist hier und da abgesprungen, weisslich bis aschgrau, öfters mit weisslichen Flechten bedeckt, bei den jüngeren Rinden glatt und zart oder bei den älteren Rinden etwas quer-



Altes Röhrenstück Huanocochina.
d Querdurchschnittfläche.

rissig mit vorwaltenden Längsfurchen und Längsrunzeln, unter einander häufig anastomosirend. Die Bastschicht ist hellzimmtbraun. Im Querbruche zeigt sich ein dunkler Harzring (oder vielmehr die nach Aussen hin dichtere Parenchymschicht), unter der dünnen Aussenrinde ist der Bruch der Bastschicht splitterig. Der Geruch ist eigenthümlich süsslich, thonartig, der Geschmack säuerlich adstringirend bitter. Die Huanoco-China enthält 0,3—0,6 Proc. Chinin, 1,5—2,5 Proc. Cinchonin.

Loxa-China, Kronchina, ist der Huanoco in der Gestalt ähnlich, aussen grau oder graubraun mit weisslichen, schwarz- oder graubraunen Stellen, vorwaltend mit zarten, mehr oder weniger ringförmigen, kleinen Querrissen und mit Längsrunzeln versehen. Die Bastschicht liegt an den Rändern der Stücke nicht bloss. Im Querbruch ist der dunklere sogenannte Harzring unter dem dünnen Periderm vorhanden.

Verwechselt können diese Rinden werden mit anderen braunen Rinden, denen aber der Harzring fehlt, z. B.

1. der blassen Jaën-China, Ten-China, deren Stücke oft bogenförmig gekrümmt sind. Sie ist aussen schmutzig gelblich grau oder weisslich mit grauen oder braunen Stellen, ziemlich glatt oder nur mit zarten flachen Längsrunzeln und feinen Querrissen. Im Querbruch ist sie ohne Harzring, uach innen ungleich grobsplitterig.

2. Pseudo-Loxa, *China Jaën nigricans*, dunkle Jaën-China. Sie bildet meist bogenförmig-gekrümmte Röhren, ist aussen vorwaltend schwärzlich oder dunkelbraun, hier und da weisslich, mit regelmässigen tiefen, sehr genäherten, an den Rändern aufgeworfenen Querrissen und zahlreichen anastomosirenden Längsrunzeln, was der Oberfläche ein schuppig-runzliges Ansehen giebt. Der Querbruch, in welchem der Harzring fehlt, ist an der Bastschicht splitterig. Sie enthält nur wenig Alkaloid.

3. Huamalies-China, Yuamalies-China, braune China, scheint von verschiedenen Cinchonen zu kommen. Die Röhren sind aussen leberbraun, stellenweise blassgelblich oder schwarzbraun, mit vorherrschenden, wellenförmigen Längsrunzeln, selten mit Querrissen, mit vielen oft haufenweise zusammenstehenden rundlichen oder ovalen schwammigen Warzen, die bis auf den Bast reichen, bei den dünneren Röhren aber auch fehlen. Der Querbruch ist eben oder kurzfaserig ohne Harzring. Sie enthält nur wenig Chinin und Cinchonin.

Das wässrige Decoct der Huanoco ist noch heiss rothbraun und klar, wird beim Erkalten gelbbraun trübe und bildet einen schmutzig-braunen Bodensatz. Filtrirt wird es durch Brechweinsteinlösung kaum, durch Leimlösung gar nicht, durch Gerbsäure stark weisslich gefällt. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine blassgrüne, Eisenchlorid eine dunkel gelb-grüne Färbung.

China rubra. Rothe Chinarinde.

Diese unterscheidet sich durch ihre rothe oder bräunlich rothe Farbe und einen dünn- und langsplittrigen Bruch. Sie enthält mehr Chinin als Cinchonin.

Der Geschmack ist bitter und herb. Man unterscheidet eine korkige (*suberosa*) und eine harte (*dura*) rothe China. Erstere kommt von *Cinchona succirŭbra* PAV., letztere nach WEDELL von *Cinchona ovata*, *variet. erўthrodērma.*

Die erstere kommt in flachen, rinnen- und röhrenförmigen Stücken vor, welche letzteren jedoch nicht officinell sind. Sie ist mit einem schwammigen, dunkelrothbraunen, mit weichen Korkhöckern besetzten Korke bedeckt. Der dicke Bast ist bräunlich-roth, faserig, im Bruche dünn und langsplitterig. Die *China rubra dura* bildet flache oder etwas gebogene, bis 6 Mm. dicke Rindenstücke, mit harter, spröder, rothbrauner, hier und da weiss überflogener, vorwiegend längsrissiger Borke bedeckt. Der Bast ist braunroth, faserig, im Bruche langsplittrig. Das Pulver der rothen China ist mattbraunroth. Die beste rothe China enthält höchstens 2 Proc. Chinin und 1 Proc. Cinchonin.

Die filtrirte Abkochung wird durch Leimlösung nicht verändert, durch Brechweinsteinlösung stark und gelb, so wie auch durch Gerbsäure gefällt. Eisenchlorid färbt sie mehr oder weniger grün.

Die beste Uebung in dem Erkennen der Chinarinden ist eine sogenannte chinologische Sammlung derselben, welche in keiner Apotheke fehlen sollte.

Bestandtheile der echten Chinarinden sind:

Bestandtheile der China.

1. Chinasäure, Chinagerbsäure und das Oxydationsprodukt derselben, das Chinaroth; 2. Chinovin, Chinovasäure; 3. Alkaloide: Chinin, Cinchonin, Chini-

din, Cinchonidin, Aricin, Paricin; 4. Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Eisenoxyd-Salze, Ammon, Zucker, Stärkemehl, Gummi, Wachs, Fett, flüchtiges Oel, Cellulose etc.

Die Chinasäure, $C^{14}H^{12}O^{12}$ oder $C_7H_{12}O_6$, findet sich zu 5—9 Proc. frei und an Alkaloid und Kalkerde gebunden in den Chinarinden, auch in dem Kraute von *Vaccinium Myrtillus*, in den Kaffeebohnen. Sie ist die Ursache der sauren Reaction der Chinaaufgüsse. Das Kalksalz ist in Wasser leicht löslich. Sie krystallisirt in schief rhombischen Prismen und schmeckt stark sauer. Die Säurekrystalle sind in 2½ Th. kaltem Wasser löslich, auch leicht löslich in wässrigem Weingeist, kaum löslich in Aether. Vorsichtig bis 220° erhizt gehen sie unter Austritt von Wasser und Bräunung in Chinid, $C_7H_{10}O_5$ über, welches aus weingeistiger Lösung krystallisirt. Bei der trocknen Destillation beginnt die Chinasäure bei 280° zu sieden, und es destilliren Carbolsäure, Benzoësäure, Benzol, Carbohydrochinonsäure und Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ über, welches in rhombischen Krystallen anschiesst und in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist. Wird Chinasäure mit 4 Th. Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure und ½ Th. Wasser erhitzt, destillirt Chinon, $C_6H_4O_2$. Dieses bildet durchsichtige goldgelbe glänzende Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und riecht durchdringend zu Thränen reizend. Auch bei der trocknen Destillation chinasaurer Salze wird wässrige Ameisensäure und als Sublimat Chinon erhalten. Die wässrige Chinonlösung färbt die Haut dauernd braun.

Die Chinagerbsäure findet sich in der Chinarinde zu 1—3 Proc., theils an Basen gebunden, theils frei. Sie bildet rein eine gelbliche hygroskopische amorphe Substanz. Sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmeckt zusammenziehend, fällt Leimlösung, Albumin und Stärke, nicht aber Brechweinstein, und färbt Eisenoxydsalze grün. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft geht sie in Chinaroth über. Das Chinaroth ist ein Bestandtheil der Chinarinden. Gepulvert ist es roth, wenig löslich in Wasser, Weingeist, Aether, geht mit Kalk- und Baryterde unlösliche Verbindungen ein, wird von Bleizuckerlösung aus seinen Lösungen vollständig gefällt und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Chinovasäure, $C^{48}H^{38}O^8$ oder $C_{24}H_{38}O_4$, stellte HLASIWETZ durch Spaltung des Chinovins vermittelst weingeistiger Salzsäure künstlich dar, wurde aber von DE VRIJ in den Rinden der auf Java cultivirten Cinchonen nachgewiesen. REMBOLD fand sie in reichlicher Menge in der Tormentillwurzel. Sie bildet ein weisses, lockeres, geschmackloses, krystallinisches Pulver. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Chloroform. Von conc. Schwefelsäure wird sie gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Aus den Carbonaten vertreibt sie die Kohlensäure.

Chinovasaures Chinoidin, *Chinoidinum chinovicum*, wurde von KERNER als Febrifugans empfohlen, als das einzige Chinoidinsalz, welches sich besonders gut in Pulverform darstellen lasse. Die Darstellung der Chinovasäure geschieht aus dem Chinovin.

Chinovin, Chinovabitter, $C^{60}H^{48}O^{16}$ oder $C_{30}H_{48}O_8$, ist ein Glykosid, welches in den echten und unechten Chinarinden vorkommt. DE VRIJ fand es in allen Theilen der in Ostindien cultivirten *Cinchona Calisaya*. Es bildet eine amorphe, harzähnliche, zu einem weisslichen Pulver zerreibliche, beim Zerreiben electrisch werdende, erwärmt balsamisch riechende, anfangs wenig, hinterher unangenehm scharf und bitter schmeckende, neutrale Substanz, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Aether, löslich in Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. Es giebt mit alkalischen Basen Verbindungen, aus welchen es durch Säuren abgeschieden werden kann.

Durch Sättigung seiner weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas zerfällt es in Chinovasäure und Chinovinzucker ($C_{30}H_{48}O_8 + H_2O$ geben $C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$). Letztrer ist von schwach bitterem Geschmack.

Die Chinaalkaloïde bedingen den hauptsächlichsten Heilwerth der echten Chinarinden. Die beiden vornehmsten sind das Chinin und das Cinchonin, von denen die meisten übrigen Chinaalkaloide, obgleich sie verschiedene Namen haben, nur Modificationen oder isomerische Umsetzungsprodukte sind, z. B. das Chinidin und Cinchonidin. Chinin und Chinidin unterscheiden sich von dem Cinchonin und Cinchonidin durch eine grössere Löslichkeit in Aether und durch eine schöne grüne Farbenreaktion, wenn sie mit Chlorwasser und überschüssiger Ammonflüssigkeit gemischt werden. Ist Ammon nicht im Ueberschuss zugesetzt, so entsteht eine violette, zuletzt rothe Färbung. Die Chinaalkaloide geben bei der Destillation mit Kalihydrat Chinolin oder Leukolin, $C^{18}H^7N$ oder C_9H_7N, eine flüssige farblose, scharf bitter schmeckende, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende, bei 240° siedende Base, die einen Bittermandelöl-ähnlichen Geruch hat.

Das Chinin, $C^{40}H^{24}N^2O^4$ oder $C_{20}H_{24}N_2O_2$ Symbol Ch, wurde zuerst 1820 von PELLETIER und CAVENTOU isolirt. Es findet sich vorwaltend in den gelben Chinarinden. Aus seinen in wässrige Lösung übergeführten Verbindungen mit Säuren wird es durch die Alkalien als käsiger Niederschlag, als Chininhydrat (vergl. S. 449) abgeschieden. In conc. Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich in der Kälte ohne Färbung. Aus einer mit Chlorkalk und Salzsäure vermischten Lösung des schwefelsauren Chinins fällt Ammon ein grünes Harz, Talleiochin. Das Chinin reagirt alkalisch und bildet neutrale und saure Salze, wenn das Atomgewicht des Chinins = $C^{40}H^{24}N^2O^4$ angenommen wird. Seine neutralen Salze sind in Wasser weniger löslich als die entsprechenden Cinchoninsalze. Es ist löslich in circa 700 Th. kaltem, 40 Th. heissem Wasser, 2 Th. Weingeist, 60 Th. Aether, 2—3 Th. Chloroform.

Wasserstoff im status nascendi verwandelt Chinin in Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$, eine bittere amorphe alkaloidische harzähnliche Substanz. Es entsteht, wenn man in eine Chininsulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure Zink einträgt. Es ist durch Ammon fällbar und in Weingeist und Aether löslich. Durch Kochen des Chininsulfats in wässriger Kalinitritlösung entsteht Oxychinin, $C_{20}H_{24}N_2O_3$, ein weniger bitter schmeckendes Alkaloid.

Wird schwefelsaures Chinin mit Schwefelsäure angefeuchtet, getrocknet und einige Stunden bis auf 120 — 130° erhitzt, so entsteht das isomere Chinicin, welches aus seinen Lösungen in Gestalt eines flüssigen Harzes gefällt wird.

Chinidin, $C^{40}H^{24}N^2O^4$ oder $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wurde zuerst 1833 von HENRY und DELONDRE beobachtet, von VAN HEIJNINGEN Betachinin, von PASTEUR Chinidin genannt. Es hat auch die Namen Chinotin, Cinchotin, Pitayin, Conchinin erhalten. (Das Chinidin von WINKLER, LEERS und HESSE hat heute die gebräuchlichere Benennung Cinchonidin erhalten). Das dem Chinin isomere und gleich bittere Chinidin findet sich in den meisten echten Chinarinden. Die Pitayorinden sollen es bis zu 1,6 Proc. enthalten. Chinoidin enthält es in reichlicher Menge. VAN HEIJNIGEN stellte es dadurch her, dass er Chinoidin mit Aether behandelte, den Aetherauszug abdampfte, den Rückstand mit verd. Schwefelsäure löste, nach der Behandlung der Lösung mit Thierkohle mittelst Aetzammons fällte und die Lösung des Niederschlages in Aether, mit $^1/_{10}$ Volum Weingeist versetzt, der freiwilligen Verdunstung überliess, wo das Chinidin in 4seitigen Prismen herauskrystallisirte. Durch Erhitzen der Chinidinsalze entstehen wie beim Chinin Chinicinsalze. Es unterscheidet sich vom Chinin und anderen Chinaalkaloiden dadurch, dass die Lösung seiner neutralen

Salze mit Jodkalium einen weissen pulvrigen Niederschlag giebt. Das Chinidinsulfat, welches im Handel vorkommt, ist hauptsächlich Cinchonidinsulfat. Chinidin ist in 2000 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 750 Th. kochendem Wasser, in 20 Th. 90proc. Weingeist und in 30 Th. Aether löslich. Seine wässrige schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Das neurtrale Chinidinsulfat ist in 100 Th. Wasser löslich. Chinidin lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Das Cinchonin, $C^{40}H^{24}N^2O^2$ oder $C_{20}H_{24}N_2O$, findet sich in allen echten Chinarinden, besonders in den braunen, ist jedoch weniger bitter und wirkt weniger fieberwidrig als das Chinin. Es ist alkalisch, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in farblosen vierseitigen Säulen und Nadeln, ist in kaltem Wasser, wässrigem Aetzammon, Alkalilösungen und Aether fast unlöslich, löslich in 2500 Th. heissem Wasser, schwer löslich in wasserhaltigem Weingeist, in 30 Th. heissem wasserfreien Weingeist, in 30—40 Th. Chloroform. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Es bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die in Wasser leichter löslich sind als die Chininsalze. Aehnlich wie das Chinicin entsteht das Cinchonicin.

Cinchonidin, isomer dem Cinchonin, findet sich in den meisten Chinarinden in Gesellschaft der vorerwähnten Alkaloide. Es ist WINKLER's, LEER's und HESSE's Chinidin. PASTEUR nannte es Cinchonidin. Das käufliche Chinidinsulfat ist hauptsächlich Cinchonidinsulfat. Cinchonidin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in wasserfreien farblosen glänzenden Prismen, schmeckt weniger bitter als Chinin, ist löslich in 2600 Th. kaltem, in halbsoviel kochendem Wasser, 12 Th. 90proc. Weingeist, 140 Th. Aether, nur sehr wenig in Aetzammon. Seine Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt sehr schwach. Das neutrale Sulfat ist in 100 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich. Cinchonicin entsteht aus dem Cinchonidin wie aus dem Cinchonin. Cinchonidinsulfat (Chinidinsulfat des Handels) hat sich als ein vortreffliches Fiebermittel erwiesen.

Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, wurde 1829 von PELLETIER, CORIOL und LEVERKOEHN, welcher letztere es Cusconin nannte, in einer von WIGGERS bestimmten China de Cusco vera entdeckt. MANZINI fand es in einer Ten-China. Es krystallisirt in langen farblosen wasserfreien, scharf und bitter schmeckenden Nadeln, welche sich kaum in Wasser lösen, aber in Weingeist und auch in Aether löslich sind. (Vergl. S. 465 unter *Chinin. sulfuric*). Der Name Aricin ist gebildet aus Arica, einem Hafenort in der Peruanischen Provinz Arequipa.

Paricin ist ein von WINKLER in einer für braune Jaën-China gehaltenen Rinde aufgefunden, welche er China de Para fusca nannte.

Wie die Erfahrung lehrt, enthalten die dünnen Chinarinden wegen des überwiegenden Periderms wenig Alkaloid, am reichsten sind daran die meist aus Bast bestehenden Stammrinden, die dicken und stärkeren Sorten, von welchen sich die unbedeckte Calisaya besonders zur Chininbereitung eignet. Der Alkaloidgehalt ist auch je nach der Abstammung verschieden. Alkaloidreiche Rinden liefern *Cinchōna Calisaya*, *Pitayensis*, *succirŭbra*, *lancifolĭa*, alkaloidarme Rinden liefern *Cinchona villōsa*, *lutĕa*, *scrobiculāta.* Dass auch Standort und Alter der Cinchonaart auf den Alkaloidgehalt von Einfluss sind, lässt sich leicht ermessen. Die Bemoosung der Chinabäume ist ebenfalls von Einfluss auf den Alkaloidgehalt. So erhielt man zu Utacamund aus der Stammrinde einer 3½ Jahr alten cultivirten *Cinchona succirubra* ohne Moosbedeckung 2,4 Proc. Alkaloidsulfat und aus der Stammrinde eines eben so alten, aber mit Moos dicht besetzten Baumes derselben Art 6 Proc. Alkaloidsulfat. Die Wurzelrinden einiger Cinchonen sind sehr alkaloidreich befunden worden und kommen daher behufs der Chininbereitung zur Verwendung. DE VRIJ fand z. B. bei einer 4½jährigen

Cinchona Paludiana in der Stammrinde 0,469 Proc., in der Wurzelrinde 4,24 Proc. Alkaloid, im letzteren Posten mit 2,987 Proc. Chinin.

Beim Trocknen nicht sorgsam behandelte, auch sehr alte Chinarinden enthalten oft nur geringe Alkaloidmengen. Auch extrahirte Rinden sind schon angetroffen worden. Es ist daher von grosser Wichtigkeit den Alkaloidgehalt der Chinarinden, welche in den pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden, zu erforschen.

Bestimmung des Gesammtalkaloidgehalts der Chinarinden.

Die Werthbestimmung der Chinarinden nach ihrem Alkaloidgehalt ist von grosser Wichtigkeit. Die 7. Auflage der *Pharmacopoea Borussica* verlangte von der Calisayarinde, dass sie wenigstens 3,5 Proc. Chinabasen enthalte. Diese Zahl ist etwas hoch gegriffen, wenn man sie auf die reinen trocknen Alkaloide bezieht. Rinden dieser Art fehlen zwar nicht, sind aber keine zu häufige Waare. Es giebt zwar selbst Calisayarinden, deren Alkaloidgehalt (Gehalt an wasserfreien Alkaloiden) bis zu 4,5 Proc. hinaufsteigt, diese Rinden sind aber immer Ausnahmen von der Regel und ausgesucht aus bester Monopolwaare. Wenn unsere Pharmacopöe jene Zahl 3,5 aufgegeben hat, so ist sie damit den practischen Verhältnissen näher getreten, dass sie aber auch in das entgegengesetzte Extrem verfiel und den Gehalt bis auf mindestens 2 Proc. herabsetzte, verdient allen Tadel, denn es giebt mehrere geringwerthige, einigermassen Calisaya-ähnliche Rinden, welche 2 und selbst mehr Proc. Alkaloid liefern, in welchen aber Cinchonin vorwaltet. Solche Rinden sind ein verfängliches Substitutions-Material für contundirte und gepulverte Calisayarinde. Man hätte den Gehalt zu mindestens 2,75 Proc. trockner Alkaloide normiren sollen und wäre damit den practischen Verhältnissen gerecht geworden. Bei einer Forderung von 2 Proc. Alkaloid ist die Prüfung der Calisaya durch den Apothekenrevisor eine überflüssige, denn eines Gehaltes von 2 Proc. kann er in 1000 Fällen 999mal versichert sein. Diese bemitleidenswerthen 2 Proc. sind der österreichischen Pharmacopöe entlehnt.

Eine Prüfungsmethode hat unsere Pharmakopöe nicht angegeben, sie überlässt also dem Apotheker die Wahl unter der Unzahl vorhandener chinometrischer Methoden, von denen im Allgemeinen die eine so gut wie die andere in Betreff der Resultate ist, nicht aber in der Ausführung. Es mögen daher einige der leichter executirbaren Methoden hier dem Leser vorgelegt werden.

RABOURDIN'sche, von der Hannöverschen Pharmakopöe modificirte Methode. Nach derselben werden 25 Gm. gröblich zerkleinerte Rinde mit 300 Gm. Wasser, dem 20 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, bis auf 150 Gm. ausgekocht. Mit dem Rückstande wird die Abkochung in gleicher Weise noch einmal wiederholt. Die vereinigten Colaturen werden filtrirt und mit Aetznatronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Man fügt Chloroform hinzu, welches beim Schütteln den entstandenen Niederschlag auflöst und sich in der Ruhe am Boden des Gefässes ablagert. Durch einen Scheidetrichter wird diese chloroformige Lösung von der übrigen Flüssigkeit gesondert und in gelinder Wärme verdunstet; die Alkaloide bleiben als Verdunstungsrückstand.

ORRILLARD's Methode ist von der Oesterreichischen Pharmakopöe aufgenommen worden. 20 Gm. gepulverte Chinarinde werden mit 20 Gm. Kalkhydrat gemischt, im Wasserbade ausgetrocknet und das zerriebene Gemisch mit 200 CC. Weingeist in einem Kolben bis zum Aufkochen erhitzt. 100 CC. werden dann davon abfiltrirt, mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, zur Trockne eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Aetznatron ausgefällt, der Niederschlag abgewaschen und bei 90° getrocknet. Er repräsentirt den Alkaloidgehalt in 10 Gm. Rinde.

HAGER's Methode bezweckt die Erlangung eines klaren Rindenauszuges in kurzer Zeit, so dass die Wägung des Alkaloidgehaltes in 6 bis 8 Stunden geschehen sein kann. HAGER hat mehrere Prüfungsmethoden angegeben, er empfiehlt aber vor allen die hier folgende: In der Methode findet die Darstellung einer klaren Abkochung von bestimmtem Chinagehalt besondere Betonung. In ein geräumiges porcellanenes, aber genau tarirtes Kasserol giebt man 16 Gm. China, mindestens als mittelgrobes Pulver*), 280 CC. heisses Wasser und 25 CC. 90proc. Weingeist, und setzt nach einem Kochen von mehreren Minuten 25 CC. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) dazu. Nachdem man circa bis über die Hälfte des Volums hat einkochen lassen, stellt man das Kasserol zum Erkalten bei Seite und mischt dann, aber nur der vollständig erkalteten Decoctmasse unter Umrühren eine kalte Auflösung von 8 Gm. Bleizucker in circa 30 CC. Wasser hinzu, und versetzt noch mit soviel Wasser, dass der Kasserolinhalt genau 190 Gm. beträgt. Nach gehörigem Umrühren und Mischen und nach Verlauf von circa ½ Stunde giebt man das Ganze in ein Filter (Filterscheibe von circa 15,5 Centimeter Durchmesser) und lässt anfangs freiwillig, gegen das Ende unter sanftem Rütteln und Drücken des Filterinhalts abtropfen. Die ersten zwei bis drei CC. abtropfende Flüssigkeit sind gemeiniglich trübe. Man fängt sie daher besonders auf und giebt sie in das Filter zurück. Es erfolgt nun die Filtration einer wie Weisswein gefärbten, total klaren und auch bleifreien Flüssigkeit. In ¾—1 Stunde hat man mehr als 100 CC. Filtrat gesammelt. 100 CC. dieses Filtrats entsprechen 10 Gm. Rinde und haben ein Gewicht von 104—104,5 Gm In denselben kann man den Alkaloidgehalt nach irgend einer Methode, welche convenirt, bestimmen, z. B. mit wässriger, bei mittlerer Temperatur gesättigter Pikrinsäurelösung. Der fast bis zum Aufhören der SO^3 Reaction ausgewaschene und bei sehr gelinder Wärme im tarirten Filter abgetrocknete Niederschlag mit 0,425 multiplicirt ist = wasserfreies Alkaloid. — Oder man fällt mit Natronhydratlösung. Diesem im tarirten Filter getrockneten Niederschlage wäre $^1/_{10}$ seines Gewichts zuzuzählen, um ein annäherndes Resultat zu gewinnen.

Ein anderes Verfahren zur Erlangung eines schnell filtrirenden Chinaauszuges, in welchem die Alkaloide ebenfalls als Pikrinat oder als freie Alkaloide bestimmt werden können, ist folgendes:

In einem porcellanenen Kasserol werden 10 Gm. Chinarinde, grob- oder fein gepulvert, mit circa 130 Gm. Wasser übergossen und nach der Mischung noch mit 20 Tropfen Kalilauge von circa 1,3 spec. Gew. versetzt. Man bringt das Gemisch in gelindes Kochen und erhält es darin unter bisweiligem Umrühren mit einem Glasstabe eine volle Viertelstunde hindurch. Dann setzt man 15 Gm. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) allmälig zu und setzt das Kochen bei feingepulverter China 15 Minuten, bei grobgepulverter aber 20 Minuten fort. Hierauf nimmt man vom Feuer, lässt etwas erkalten, giebt das Ganze in ein Cylinderglasmaass und mischt noch so viel Wasser hinzu, dass Flüssigkeit und Rindentheile ein Volum von 110 Gm. oder 110 CC. Wasser einnehmen.

Aus einer Fliesspapierscheibe von 10,5 bis 11,0 Centim. Durchmesser erhält man ein Filter, in welchem die ausgekochte Chinarinde genügenden Platz findet. Man filtrirt und fängt das Filtrat in einem Cylinderglasmaasse auf. Das Volum des freiwilligen Filtrats (gewöhnlich 60 CC.) wird notirt und nun mit 50 CC. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung vermischt. Schwer-

---

*) Die Prüfung der ganzen Calisayarinde in characterisirten Stücken ist für den Apothekenrevisor doch wohl nur ein müssiges Unternehmen. Seine Aufgabe ist die Prüfung der contundirten Rinde und des groben und feinen Pulvers derselben, an denen eine Ocularinspection keinen Anhalt für die Güte der Rinde gewinnt. Die Pulverung der contundirten Rinde geschieht unter Conspersion mit verdünntem Weingeist und nachherigem Austrocknen im Wasserbade.

lich dürfte mehr von dieser Lösung erforderlich sein, was man durch Niederfliessen einiger Tropfen an der Wandung des Gefässes in die Fällungsflüssigkeit leicht erkennen würde.

Nach halbstündigem Stehenlassen sammelt man den Niederschlag in einem tarirten Filter, wäscht ihn mit Hülfe des SALLERON-Tropfglases aus und trocknet zwischen einigen Lagen Fliesspapier im Wasserbade.

Hatte man die Fällung aus 60 CC. Filtrat bewirkt, so entspricht der Niederschlag 6,0 Gm. der Rinde, sein Gewicht ist daher auf 100,0 Gm. zu berechnen. Beträgt das Gewicht des Niederschlages aus 60 CC. Filtrat 0,46 Gm., so hätten 100 CC. (60 : 0,46 = 100 : x =) 0,766 Gm. Niederschlag ergeben. 0,766 mit 0,425 multiplicirt ergeben in 10 Gm. Chinarinde 0,3255 Gm. oder 3,255 Proc. Alkaloid.

Eine volummetrische Bestimmungsmethode des Alkaloidgehalts der Chinarinden (chinometrische Methode) mit befriedigenden Resultaten giebt es nicht, oder ist bisher nicht bekannt geworden.

Bestimmung des Chiningehaltes der Chinarinden.

Eine Bestimmung des Chiningehalts einer Chinarinde ist von unserer Pharmakopöe nicht gefordert, dennoch tritt sie an den Apotheker heran, wenn eine Fälschung der Chinarinden, besonders der Calisayarinde, worüber weiter unten Notizen gemacht sind, vorliegt oder die Güte eines eingekauften feinen Calisayarindenpulvers erforscht werden soll. Auch für diese specielle Gehaltsbestimmung giebt es mehrere Methoden, von GLÉNARD und GUILLIERMOND sogar eine chininometrische.

Der Niederschlag, welchen man bei der Bestimmung des Gesammtalkaloidgehalts der Chinarinden durch Fällung mit Aetznatron erhalten hat, wird noch feucht und mit etwas dünner Aetznatronlauge oder Natroncarbonatlösung übergossen und 3—4 mal oder genügend mit Petroläther (bei circa 16° C.) ausgeschüttelt, die decanthirte Petrolätherflüssigkeit behufs Beseitigung suspendirten Cinchonins durch ein Flöckchen Baumwolle filtrirt und in einem genau tarirten Kölbchen (in keiner flachen Schale, sie müsste denn perpendiculäre Seitenwandung haben) zuerst bei einer Wärme von 30—40°, später in der Wärme des Wasserbades verdunstet. Da man kein grosses, also ein leichtes Kölbchen wählt, so giesst man die Petrolätherflüssigkeit allmälig nach, so dass das Kölbchen immer nur zu 1/3 gefüllt ist.

Will man den Pikrinatniederschlag zu demselben Zwecke verwenden, so übergiesst man ihn mit einem Ueberschuss dünner Aetzkalilauge, digerirt eine halbe Stunde, lässt erkalten und schüttelt dann das Ganze mit Petroläther unter denselben Cautelen wie vorhin aus.

In einer guten Calisayarinde ist der Chiningehalt mindestens 3 mal grösser als der Cinchoningehalt und schwankt der wasserfreie Chiningehalt zwischen 2,2 und 3,3 Proc.

Bestimmung des Chiningehalts nach GUILLIERMOND. 20 Gm. Rinde werden gepulvert mit 76 proc. Weingeist gemengt, dass ein weicher Teig entsteht. Dieser wird, um gehörige Durchdringung des Pulvers zu erreichen, erhitzt, dann mit 10 Gm. Kalkhydrat vermischt und unter Erwärmen ausgetrocknet. Das zerriebene Pulver wird nun mit 100 Gm. Aether behandelt, der das Chinin löst. Der Aether im Wasserbade rasch verdampft giebt einen Rückstand, der Chinin ist und nur eine geringe Menge eines gelben Farbstoffs enthält. Diese Methode ist schnell und leicht auszuführen. Nach GLÉNABD und GUILLIERMOND werden 10 Gm. gepulverte Rinde mit gleichviel Kalkhydrat gemischt, mit 100 Gm. weingeist- und wasserfreiem Aether extrahirt und 10 CC. der Aetherlösung mit titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure alkalimetrisch bestimmt.

Prüfung auf Echtheit und Verfälschung der Chinarinden.

Eine Unterscheidung von echten und falschen Chinarinden wird in den Fällen, in welchen der Apotheker ganze Rinden ankauft, auf optischem Wege geschehen. Unsere Pharmakopöe hat von den officinellen Rinden eine so vortreffliche compendiöse (von Berg gelieferte) Charakteristik gegeben, dass die Unterscheidung eine ungemein leichte ist. Die optische Prüfung reicht aber nicht aus, wenn der Chinarinde, besonders der unbedeckten, schon ein Antheil des Alkaloidgehaltes entzogen ist, oder wenn sich die Rinde im gepulverten Zustande befindet. Wie und auf welche Weise ein theilweises Entziehen von Alkaloid ausgeführt wird, kann ich nicht angeben. Dass eine erleichterte unbedeckte Calisayarinde, deren äusseren Merkmale nichts Verfängliches andeuten, vorkommt, entnehme ich aus dem zu geringen Alkaloidgehalt, welchen ich angetroffen habe. Ein solcher ging bis auf 2 — 1,5 Proc. herab. Mir scheint eine solche natürliche Alkaloidarmuth einer Calisayarinde nicht möglich. Andererseits habe ich eine Beschwerung einer Königschina mit Chinoidin angetroffen. Auf welche Weise die Beschwerung der Chinarinde mit Chinoidin geschieht oder geschehen sein mag, lässt sich nur vermuthen und glaube ich, dass die Rinde mit einer Chinoidinlösung in starkem Essig und Weingeist besprengt und dann mit Chinapulver bestäubt sein mag.

Eine gepulverte Calisaya kann eine erleichterte, eine beschwerte oder eine andere werthlose Chinarinde sein. Es ist daher der Ankauf des Calisayarindenpulvers nur aus sicheren Händen anzurathen oder das Pulver einer sehr sorgsamen Prüfung zu unterwerfen. Die Beschwerung einer Chinarinde kann ferner mit Cinchonin stattgefunden haben. Daher ist die Prüfung der Calisaya auf Chiningehalt geboten. Eine Verfälschung des Pulvers der rothen Chinarinde, welches kaum in unseren deutschen Apotheken zur Dispensation gelangt, mit rothem Sandelholz ist von Französischen Pharmaceuten angegeben worden. Mit Aether geschüttelt würde dieser sich orangegelb färben.

Die Ertheilung des Ansehens einer guten rothen China schlechten werthlosen rothen Chinasorten soll dadurch geschehen, dass man diese letzteren Ammondämpfen aussetzt oder sie mit verdünnter Aetzammonflüssigkeit durchfeuchtet und trocknet. Eine solche Rinde würde mit Natronlauge übergossen, Ammondämpfe entwickeln, wobei jedoch zu beachten ist, dass viele Chinarinden von Hause aus Ammon enthalten.

Ein chemisches Kennzeichen echter Chinarinden wurde vor einigen Decennien von Grahe angegeben. Echte Chinarinde, in kleinen Stücken in einem fast horizontal gehaltenen Probircylinder erhitzt, liefert ein Destillat oder vielmehr einen theerartigen Anflug von carminrother Farbe. In England prüft der Kaufmann die gute gelbe Königsrinde, indem er einen concentrirten Rindenaufguss mit Glaubersalzlösung oder mit Ammonoxalat versetzt. Ein je stärkerer Niederschlag dadurch entsteht, um so alkaloidreicher hält er die Rinde, indem man der Ansicht ist, dass der Kalkgehalt mit dem Alkaloidgehalt in einem gleichen Verhältniss stehe.

Nachweis der Beschwerung der China mit Chinoidin.

Fünf Gm. der grobgepulverten Rinde reibt man mit 20 CC. kaltem Wasser, welchem man 2 CC. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) zugesetzt hat, in einem Mörser an und bringt nach Verlauf von genau 20 Minuten das Gemisch in ein passendes kleines Filter. Ist das Volum des Filtrats zu gering, so drückt man das Filter dicht gegen die Trichterwand und deplacirt einen Theil der Flüssigkeit durch 5 CC. Wasser, welche man auf den Filterinhalt giesst. Von dem Filtrat giebt man nun 2 — 3 CC. in einen Reagircylinder und setzt mit Hilfe eines Glasstabes ein oder zwei Tropfen Aetzammon dazu, so dass eine leichte Trübung entsteht, welche man wiederum durch Zusatz einiger Tropfen des sauren filtrirten Chinaauszuges zum Verschwinden bringt. Letzteres hat

allerdings seine Schwierigkeit, da die einmal durch Alkali bewirkte Trübung aus einer Chinoidinlösung durch verdünnte Säure schwer ganz aufgehoben werden kann. Es genügt, wenn die Flüssigkeit wieder einigermassen durchsichtig geworden ist. Der Zweck dieser Operation ist eine ziemlich neutrale oder doch nur äusserst wenig saure Flüssigkeit darzustellen. Auf die Oberfläche dieser fast neutralen Flüssigkeit lässt man mit Hülfe eines Glasstabes 2 — 5 Tropfen eines gesättigten*) Phenolwassers (Carbolsäurewasser) behutsam niederfliessen. Bei Gegenwart von Chinoidin entsteht eine weisslich dichte Trübung an der Stelle, wo sich beide Flüssigkeiten berühren. Schüttelt man, und die Trübung verschwindet, so setzt man wieder einige Tropfen Phenolwasser mit gleicher Vorsicht hinzu, um dieselbe Reaction auf's Neue hervorzubringen. Giebt man nun mehrere CC. Phenolwasser hinzu, so wird die Mischung je nach der Menge gegenwärtigen Chinoidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe. Andererseits giebt man von dem neutral gemachten Chinaaufgussfiltrat 1—2 Tropfen in eine ruhende Schicht Phenolwasser. Bei Gegenwart von Chinoidin sieht man diese Tropfen begleitet von einer wolkigen weisslichen Trübung zu Boden sinken und dort eine trübe Schicht bilden. Ist die Rinde nicht mit Chinoidin beladen, sie stammt aber aus einer alten Lagerung, so bemerkt man unter denselben Umständen ein leichtes Wölkchen von Trübung, welches aber nie so dicht ist, dass die Durchsichtigkeit der betreffenden Flüssigkeitsschicht gestört wird. Mit einem durch Wärme oder Kochung bewirkten Auszuge der China kann diese Reaction nicht vorgenommen werden, da dann immer Umsetzungsprodukte der Chinaalkaloide zugegen sind, welche mit dem Phenolwasser die erwähnte Reaction liefern. Beim Ausziehen der China durch kaltes saures Wasser in 20 Minuten findet hauptsächlich die Lösung des Chinoidins statt, eine längere Maceration aber würde auch den natürlichen Alkaloidgehalt der Rinde in Lösung bringen. Es ist eine Eigenthümlichkeit einer neutralen oder doch nur sehr wenig sauren Chinoidinlösung, mit Phenolwasser eine Trübung zu erzeugen. In nicht zu verdünnter Chinoidinlösung ist diese Trübung eine milchige.

Anwendung. Die Chinarinden werden zu 0,5—1,0—3,0 Gm. im Aufguss, der Abkochung, in Pulvermischung bei Schwächeleiden der Brustorgane und des Darmkanals, Nachtschweiss, bei profusen Eiterungen, bei septischen Zuständen, passiven Blutungen, skrofulösen Leiden gegeben. Aeusserlich wendet man sie zu Einstreupulvern, Zahnpulvern, in der Abkochung zu Waschungen, Einspritzungen etc. an. Die Anwendung ist überall da angezeigt, wo man roborirende und styptische Wirkung zugleich erzeugen will.

Cortex Cinnamomi Cassiae.

Zimmtkassie. Kaneel. Chinesischer Zimmt. Cortex Cinnamōmi Cassĭae. Cortex Cinnamomi Chinensis. *Canelle de Chine. Cassia bark.*

Cinnamomum Cassia Blume.

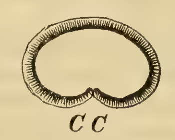
Die einfach eingerollte, bis zu einem und einem halben Millimeter dicke Innenrinde der Zweige, von gelbbrauner Farbe, auf der Aussenfläche mit

*) Durch kräftiges Durchschütteln von 6 Th. reiner käuflicher Carbolsäure mit 100 Th. destillirtem Wasser und Filtration dargestellt.

zerstreuten, wenig sichtbaren blasseren Fasern, mit fast gleichförmigem Bruche, von angenehmem Geruch, beim Kauen im Munde brennend, zusammenziehend, jedoch nicht schleimig und von süsslichem Geschmack.

Cinnamomum Cassia Blume
Synon. *Cinnamomum aromaticum* Chr. Nees.
Fam. **Laurienae.** Sexualsyst. **Enneandria Monogynia.**

Die Zimmtkassie ist der echten Ceylonischen Zimmtrinde (*Cort. Cinnam. Zeylanici*) sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch eine etwas dunklere, mehr braunrothe Farbe. Sie ist dicker und härter, daher weniger leicht zerbrechlich, auch ist sie nicht in mehreren Lagen über einander gerollt. Im Querbruch ist sie nicht faserig. Der Geschmack ist weniger süsslich, mehr stechend herb. Sie behält die gewürzhaften Theile länger, ist ölreicher und lässt sich nicht zu einem so feinen Pulver zerstossen.



Querdurchschnittfläche einer Zimmtkassienröhre.

Handelssorten des Zimmts.

Die Zimmtkassie ist die innere Rinde (Bast) der Aeste des oben angegebenen Baumes, welcher im Süden Chinas und in Cochinchina heimisch ist und auf den Sundainseln und in Vorderindien cultivirt wird. Sie kommt gemeiniglich im Handel in 0,6 — 1,0 Kilog. schweren, mit Bast gebundenen, 50—65 Ctm. langen Bündeln vor. Der Querdurchmesser der zusammengerollten Rinde beträgt ungefähr 0,6 — 2,0 Ctm., die Dicke 1 — 2 Mm. Ihre Farbe ist dunkelzimmtbraun, die Aussenfläche eben, matt, der Länge nach mit meist schief verlaufenden hellfarbigen Adern oder Streifen (Bastbündeln) bezeichnet, zuweilen noch stellenweise mit Periderm und Mittelrinde bedeckt. Ihre innere Fläche ist dunkler gefärbt, matt und eben. Der Querbruch ist korkartig, eben, nach innen kaum kurzfaserig. Auf dem Querschnitt ist die Rinde blass rothbraun, schwach marmorirt, nach innen wenig strahlig.

Die aus Cayenne kommende Kassie ist hellfarbener und etwas schleimig. Die sogenannte Englische Kassie ist die Rinde von den älteren Aesten und dem Stamme. Sie ist bis zu 4 Mm. dick. Die Bruchkassie kauft man nicht gern, weil sie leicht eine Untermischung schlechter Zimmtsorten zulässt. Dem Preise nach steht diese gemeiniglich mit der Kassie in Bündeln in gleicher Höhe.

Die Zimmtkassie soll mit dem Mutterzimmt, der *Cassia ligněa* oder *Xylocassĭa*, und mit der Kulilabanrinde, *Cortex Culilabāni*, verwechselt oder verfälscht werden.

Die Holzkassie, Malabarzimmt, *Cassia lignea*, stammt von *Cinnamomum Zeylanicum* oder einer Varietät dieser Species auf Malabar, Sumatra, Java. Diese Rinde, welche von vielen Kaufleuten auch als *Cassia vera* unterschieden wird, kommt von den älteren Aesten. Sie ist holziger und weniger gewürzhaft, weit dunkler, auf der Oberfläche etwas rauher, und es fehlen ihr die hellfarbigen Längsstreifen. Der Geruch ist schwach zimmtartig, der Geschmack schwach zimmtartig, herb und beim längeren Kauen schleimig. Das Pulver davon mit Wasser aufgekocht bildet nach dem Erkalten eine Art Gallerte. Die dünnen Rindenstücke sind fast geruch- und geschmacklos, die dickeren lassen sich dagegen durch ihr Aeusseres leicht von der Zimmtkassie unterscheiden. Auf einigen Handelsplätzen wird mit *Cassia lignea (medicinalis)* eine gute Zimmtkassie bezeichnet.

Der Mutterzimmt, *Cortex Malabāthri*, von einem Ostindischen Baume *Cinnamomum Tamăla* Nees kommend, ist bis zu 4 Mm. dick, gewöhnlich halb

gerollt, dunkel rothbraun, ohne die hellfarbigen Adern. Der zimmtähnliche Geschmack ist hintennach pfefferartig, der Geruch zimmt- und nelkenartig.

Die Kulilabanrinde kommt von *Cinnamomum Culilawan* NEES, einem auf den Molukken einheimischen Baume. Diese ist eine gewürzhafte, etwas nelkenartig riechende und schmeckende, 2 — 6 Mm. dicke, aussen weissliche, innen röthlichgelbe Rinde in langen platten Stücken, welche sich augenfällig von der Zimmtkassie unterscheidet.

Bestandtheile der Zimmtkassie.

Die Zimmtkassie enthält durchschnittlich in Procenten: 1 flücht. Oel, 4 Harz, 15 gummige und Extraktivstoffe, 5 adstringirenden Stoff, 8 Stärkemehl; das Uebrige ist Holzfaser.

Pulverung und Aufbewahrung.

Die Zimmtkassie ist gewöhnlich, wie sie im Handel vorkommt, schon so trocken, dass sie sich leicht zu einem mittelfeinen Pulver stossen lässt. Daher pflegt man sie vor dem Pulvern nur einige Stunden an einen temperirten trocknen Ort zu legen. Bei längerem Austrocknen verliert sie zumeist ihr flüchtiges Oel.

Da diese Rinde nie ganz dispensirt wird, so hält man sie als feines Pulver, und zu Theen, zum Ansetzen von Tinkturen etc. in Form sehr feiner Species vorräthig. In dieser zerkleinerten Form ist die Rinde in Gefässen aus Glas oder Weissblech aufzubewahren.

Ueber die Anwendung des Zimmts siehe den folgenden Artikel.

Cortex Cinnamomi Zeylanici.

Zeylonzimmt. Ceylonzimmt. Feiner Zimmt. Cortex Cinnamŏmi Zeylanĭci. Cinnamomum acūtum. Cortex Cinnamomi acuti. *Canelle de Ceylan. Cinnamon.*

Cinnamomum Zeylanicum BREYN (**Laurus Cinnamomum** LINN.).

Die mehrfach in einander gerollte, sehr dünne, leicht zerbrechliche Innenrinde der jüngeren Zweige, von blassgelbbrauner Farbe, auf der Aussenfläche mit sichtbaren blasseren zerstreuten Fasern, mit dichtfaserigem Bruche; von starkem eigenthümlichem angenehmem Geruch und süssem Geschmack, beim Kauen brennend, aber nur wenig zusammenziehend.

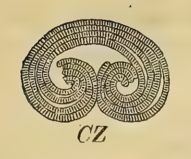
Cinnamomum Zeylanicum BREYN.

Synon. *Laurus Cinnamomum* L.

Fam. **Laurineae** JUSS. Sexualsyst. **Enneandria Monogynia.**

Geschichtliches.

Der Zimmt war schon den alten Aegyptern und den Griechen bekannt. HERODOT erwähnt ihn unter dem Namen κιννάμωμον und erzählt, dass die Griechen den Zimmt durch die Phönicier aus Arabien erhielten. JBN BATUTA erwähnt 1340 der Zimmtbäume bei Colombo und 1444 beschreibt der Venetianer NICOLO CONTI den Zimmtbaum auf der Insel Saillana (Zeylon).



Querdurchschnittsfläche einer Röhre Zeylonzimmt.

Herkommen und Einsammlung.

Der Ceylonzimmt ist der getrocknete Bast der jüngeren Aeste verschiedener Abarten von *Cinnamōmum Zeylanĭcum* BREYN, welche immergrüne Bäume auf Ceylon, Borneo und in Cochinchina einheimisch, von da aber auf die benachbarten Inseln und Küsten, auch nach mehreren Westindischen Inseln und Südamerikanischen Ländertheilen verpflanzt sind. Die kultivirten Bäume liefern die besseren Sorten. Die Zimmternte findet im Jahre zweimal statt. Es werden nach Beseitigung der Aussen- und Mittelrinde die dünneren Baststücke in die stärkeren gerollt und dann an der Sonne getrocknet, wodurch sich die Röhren zusammenziehen und die Form bekommen, wie wir diese bei der im Handel bezogenen Rinde kennen. In 30 — 75 Ctm. langen mit Rohrstreifen zusammen gehaltenen Bündeln (Fardellen) wird sie in Felle oder Leinwand gepackt nach Europa versendet.

Charakteristik des Zimmts.

Der Zimmt ist von der Dicke eines starken Papiers, rasseldürr und leicht zerbrechlich. Die Aussenfläche ist blassgelbbraun, eben, dicht, glanzlos, mit zarten helleren Längsstreifen (Bastbündeln) geadert. Die Innenfläche ist dunkelbraun, feinwarzig, der Längsbruch uneben, der Querbruch etwas faserig und splitterig. Auf dem Querschnitt beobachtet man einen Steinzellenring in Gestalt eines schmalen hellen Streifens, welcher die Bastschicht nach aussen begrenzt. Der Bast ist nach innen undeutlich strahlig gestreift. Geruch und Geschmack ist gewürzhaft, süsslich, hintennach scharf und brennend, aber feiner und angenehmer als wie von der Zimmtkassie. Die Güte der Waare liegt in der Stärke des Geschmacks. Der längsrunzlige, mehr flachstückige Brasilianische Zimmt, so wie andere dickere Zimmtrinden sind zu verwerfen.

Bestandtheile.

Der Zimmt enthält eisengrünenden Gerbstoff, in Aether lösliches Harz, Gummi und ungefähr 1 Proc. flüchtiges Oel.

Anwendung.

Der Zimmt ist ein gewürzhaftes Stomachicum und Carminativum und bethätigt seine erregende Wirkung auf das Uterinsystem. Daher braucht man ihn bei schwachen Wehen, reichlichen Metorrhagien etc. Das Zimmtöl soll sich im Organismus zu Benzoësäure oxydiren, die im Harn wieder als Hippursäure auftritt. Der Zimmt und die Präparate desselben sind ein angenehmes Geschmackscorrigens schlechtschmeckender Arzneien. Gabe 0,5 — 2,0 Gm.

Cortex Frangulae.

Faulbaumrinde. Cortex Rhamni Frangŭlae. *Écorce de bourdaine. Écorce d'aune noir.*

Rhamnus Frangula LINN.

Eine zusammengerollte, bis zu einem Millimeter dicke, aussen graue oder graubraune Rinde, besetzt mit kleinen weissen, meist der Quere nach langgestreckten Warzen, im Alter nur wenig rissig, mit einer sehr dünnen, innen purpurrothen, sich schuppenartig ablösenden Korkschicht, innen bräunlich gelb, mit glatter braunrother Innenfläche; auf dem Bruche faserig mit citronengelben Fasern.

Es werde die Rinde von dem jüngeren Stamme und den dickeren Aesten des einheimischen Strauches im Frühjahre gesammelt.

Rhamnus Frangula L. Faulbaum, glatter Wegedorn.
Fam. **Rhamneae**. Sexualsyst. **Pentandria Monogynia**.

Geschichtliches.

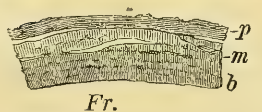
Die Faulbaumrinde war schon im 16. Jahrhundert den Deutschen Aerzten bekannt und als Febrifugum und Anthelminthicum gebraucht worden. Auch äusserlich benutzte man sie gegen Hautkrankheiten. DODONAEUS (Rembert Dodoens), ein Niederländischer Arzt und Leibarzt des Kaisers Maximilian II. und Rudolf II., in der 2. Hälfte des 16. Jahrhunderts, machte von der Faulbaumrinde viel Rühmens. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts gerieth die Rinde in Vergessenheit, bis sie von GUMPRECHT 1843 wieder in den Arzneischatz eingeführt wurde.

Herkommen.

Der Faulbaum, wegen seines üblen Geruchs so genannt, und nicht zu verwechseln mit *Prunus Padus*, welchen man auch wohl Faulbaum nennt, wächst in schattigen oder feuchten Gebüschen, in Wäldern, an Bächen und ist ein Strauch, welcher eine Höhe von 2 — 5 Meter erreicht.

Die Rinde der mittelstarken Aeste von *Rhamnus Frangŭla* wird in den Monaten Mai und Juni gesammelt und getrocknet. Sie wird gemeiniglich als Abfall bei der Darstellung der Kohle zu Schiesspulver, die häufig aus dem Holze der Aeste des Strauches bereitet wird, gewonnen und kommt daher sehr billig in den Handel. Eine genügende Beschreibung der Rinde hat die Pharmakopöe gegeben.

Charakteristik der Faulbaumrinde.



Ein Stück eines Querschnitts von Cort. Frangulae.
p. Peridermaschicht.
m. Mittelrinde.
b. Bastschicht.
8 — 10 fach vergrössert.

Das Periderm ist karmoisinroth. Die Mittelschicht besteht aus hellgelbem, nach aussen grünlichem Parenchym und verläuft in die braungelbe Bastschicht. Sie ist von weissen Krystalldrusen durchsetzt und in Folge der Trocknung stellenweise längsspaltig von dem Periderm abgeklüftet. In dem Bastparenchym liegen die peripherisch gestreckten Bastbündel zerstreut. Bei älteren Rinden wird die Bastschicht durch Markstrahlen in Felder getheilt.

Verwechselt kann die Faulbaumrinde werden mit der Rinde von *Prunus Padus*, welche sich aber durch graubräunliche Korkwarzen, so wie durch die haarförmigen weissen Fasern des Querbruches genugsam unterscheidet. Der Rinde von *Alnus glutinosa* fehlen die weissen Korkwarzen und im Querbruch ist sie uneben und nicht faserig.

Bestandtheile.

Bestandtheile der Rinde sind: Spuren flüchtigen Oels, harziger, nicht drastisch wirkender Bitterstoff, Cathartin-ähnlicher Extraktivstoff, Gerbstoff, Aepfelsäure, Zucker und ein gelber, in seidenglänzenden Krystallen anschiessender Stoff, von BUCHNER Rhamnoxanthin, von CASSELMANN Frangulin genannt. KUBLY fand ferner ein schwefel- und stickstoffhaltiges Glykosid mit purgirenden Eigenschaften, welches WIGGERS Frangulasäure nennt. Ausser diesem Stoff fand KUBLY ein zweites nicht purgirendes Glykosid, welches er Avornin nannte.

Die Faulbaumrinde hat je nach ihrem Alter zweierlei Wirkung. Die frisch getrocknete, auch die bis zu einem Jahre gelagerte Rinde äussert eine gewisse emetische Wirkung neben der ihr eigenthümlichen Rhabarberwirkung. Diese emetische Wirkung verliert sich nach einer zweijährigen Lagerung vollständig, so dass nur die Rhabarberwirkung übrig bleibt. Diese letztere Eigenschaft ist nur die dem Arzte erwünschte. Es sollte daher nur eine zwei Jahre lang gelagerte Rinde zur Dispensation gelangen. Die Verfasser der Pharmakopöe wussten sicher von dieser den alten Aerzten bekannten Veränderung der Wirkung nichts, sonst hätten sie die entsprechende Vorschrift gegeben. Die alte Faulbaumrinde ist ein sehr billiger Ersatz der theuren Rhabarber und wird zu 1,5 — 2,0 — 3,0 Gm. in Form des concentrirten Decocts bei Hämorrhoidalleiden, Leber- und Milzleiden, habitueller Verstopfung, Wassersucht etc. gegeben.

Anwendung der Faulbaumrinde.

Cortex Fructus Aurantii.

Pomeranzenschale. Cortex Pomōrum Aurantĭi. *Écorce d'oranges amères. Zeste d'orange. Orange peel. Bitter-orange peel.*

Citrus vulgaris Risso. α. **amara** Linn.

Die Rinde der reifen Frucht in elliptischen, den vierten Theil der Fruchtschale darstellenden Abschnitten; getrocknet ist sie gelbbraun, drüsig, innen schwammig und weiss, von bitterem Geschmack und angenehmem Geruch.

Es soll nur die von der inneren Schicht befreite Rinde oder die sogenannte Flavedo (das Gelbe der Schale) angewendet werden, es darf aber dieser Flavedo nicht die dünnere, härtere, aussen schmutziggrüne Curassao - Pomeranzenschale untergeschoben, sie auch nicht mit der Fruchtschale des Orangenbaums, Citrus Aurantium *Risso*, welche durch eine pomeranzengelbe Farbe und auch durch den Geruch unterschieden ist, verwechselt werden.

Citrus vulgaris Risso. Pomeranzenbaum.
Syn. *Citrus Aurantium*, α *amara* Linn.
Citrus Bigaradia Duhamel.
Fam. **Aurantiaceae** Juss. Sexualsyst. **Polyadelphia Icosandria.**

Der Pomeranzenbaum wurde im Anfange des 16. Jahrhunderts aus dem westlichen oder südlichen Asien nach dem südlichen Europa verpflanzt. In Deutschland wird er in Glashäusern gezogen. Kultur und Klima haben aus ihm eine Menge Spielarten gebildet.

Die Pomeranzenschalen sind die Schalen der Früchte des Pomeranzenbaumes, welchen die Pharmakopöe mit *Citrus vulgaris* Risso α *amara* Linn. bezeichnet, obgleich schon unter *Citrus vulgaris* Risso der Pomeranzenbaum verstanden wird.

Da die Pomeranzenfrüchte in der Art geschält werden, dass man die Rinde durch 4 Schnitte spaltet, so erhalten wir auch diese in spitzeirunden, flachen oder nach aussen etwas gewölbten, oft an einem Ende zusammenhängenden Stücken.

Die Schale besteht aus 2 Theilen, aus der äusseren grünlich- oder braun-gelben oder rothbraunen bitteren, wellenförmig runzligen, mit vielen vertieften Oelbehältern durchsprengten Schale und der darunterliegenden weichen schwammigen, schmutzig weissen, bitterlich schmeckenden Mittelschicht, gewöhnlich Mark genannt. Zum Gebrauch befreit man die Pomeranzenschalen von diesem weissen Marke. Hierzu werden die Schalen nicht länger als 15 Minuten in kaltem Wasser eingeweicht und, nachdem letzteres abgegossen ist, an einen kühlen Ort oder in den Keller gestellt. Nach einem Tage ist die schwammige Rindenschicht weich genug, um sie mit einem dünnen Messer abzuschneiden. Sie wird soweit abgeschnitten, dass die dunkelen, unter der oberen Fruchthaut liegenden Oelbläschen noch von einer sehr dünnen weisslichen Schicht bedeckt bleiben. Noch feucht wird die äussere Rindenschicht (*flavēdo*) zerschnitten, durch ein grobes Speciessieb geschlagen und auf Papier ausgebreitet bei ungefähr 25 bis 30° getrocknet. Eben so weit soll man nach der Erfahrung einiger Practiker kommen, wenn man die rohen Schalen bei gelinder Wärme hart trocknet, so dass sie spröde werden, und dann im Stossmörser gröblich zerstösst, wobei eine öftere reibende Bewegung des Pistills empfohlen wird. Dadurch wird angeblich die schwammige Rindenschicht in Pulver verwandelt, während die härtere gelbe Schicht in Stücken bleibt. Diese Art der Expulpation, wie die Absonderung der Mittelschicht genannt wird, giebt nicht das gewünschte Resultat. Die Flavedo-Ausbeute beträgt ungefähr 50 Proc. Im Handel trifft man auch eine Pomeranzenschale, die beim Einsammeln expulpirt ist, von sonst guter Beschaffenheit an (*Cort. Aurant. expulpatus citrīnus* s. *sine parenchymăte*).

Die Pomeranzenschale, welche die Pharmakopöe gehalten wissen will, ist die sogenannte Mallagasorte.

Eine vorzügliche, aber nicht officinelle Schale ist die Curaçaoschale, curassavische Pomeranzenschale, *Cortex Curassao*, die Fruchtschale einer besonderen, in Westindien vorkommenden Varietät der Pomeranze. Sie kommt ebenfalls in eliptischen, aber weit dünneren, 1—3 Millim. dicken Stücken in den Handel. Aussen ist sie braungrün oder dunkel schmutzig grün und die Mittelschicht ist dünner und dichter. Die Curaçaoschale ist heute eine seltene Waare und was man unter diesem Namen antrifft, ist oft nur die Schale halbreifer Pomeranzen oder die Fruchtschale einer in Frankreich vorkommenden grünfrüchtigen Spielart von *Citrus vulgaris*.

Die sogenannte Italienische Sorte in länglichen bandförmigen Streifen wird verworfen. Apfelsinenschalen (die Schalen der Früchte von *Citrus Aurantium* RISSO), welche man den Pomeranzenschalen untergemischt findet, unterscheiden sich durch die goldgelbe oder orangenrothe Farbe, den abweichenden Geruch, den Mangel an Bitterkeit und durch die weit geringere Dicke.

Zur Bereitung der *Confectio Aurantiorum* werden die frischen Schalen von *Citrus spatafōra*, einer Varietät von *Citrus vulgaris*, verwendet.

Die Flavedo der Mallagasorte enthält ungefähr 1,25 Proc. flüchtiges Oel und 25 Proc. bitteren Extractivstoff. Die Mittelschicht enthält Schleim. Das Parenchym wird (nach FLÜCKIGER) durch Aetzammon schön gelb, durch Jodlösung vorübergehend ungleich gebläut, durch Eisenchlorid dunkel gefärbt.

Die Pomeranzenschalen gehören zu den aromatisch bitteren Mitteln und werden in Gaben von 1,0—2,0 Gm. meist als Stomachicum, bei atonischen Blutungen, bei Wurmleiden etc. gegeben.

Cortex Fructus Citri.

Citronenschale. Limonenschale. *Écorce (zeste) de citrons. Écorce de limons. Lemon peel.*

Citrus Limonum DC. **et Citrus medica** Linn.

Die getrocknete, in spiraligen Stücken vorkommende Rinde der reifen Frucht, aussen citronengelb und drüsig, mit innerer schwammiger, weisser, dünner Schicht; von angenehmem Geruch und schwach bitterem Geschmack.

Citrus Limonum Risso. Citronenbaum.
Synon. *Citrus medica* β Linn.
Fam. **Aurantiaceae**. Sexualsyst. **Polyadelphia Icosandria**.

Der Citronenbaum, welcher sich durch seine ungeflügelten Blattstiele und durch längliche, mit einer nabelartigen Erhöhung versehene Früchte von dem Pomeranzenbaume unterscheidet, stammt aus dem wärmeren Asien. Im südlichen Europa wird er im Freien, bei uns in Treibhäusern gezogen.

Zwei der wichtigsten Spielarten sind:

a) *Citrus medica* Risso. Die Früchte haben ein säuerliches Mark und eine sehr dicke Schale, welche mit Zucker getränkt und überzogen als Citronat, *Confectio Citri* s. *Succata*, bekannt ist.

b) *Citrus Limōnum* Risso, Limone. Die Früchte haben ein sehr saures Mark und eine dünne Schale.

Die Schalen der Früchte dieser letzteren Varietät sind die officinellen.

Die Schalen der Citronenfrüchte werden entweder in spiralförmigen Streifen, seltener nach der Länge der Frucht in eiförmig zugespitzten Stücken abgesondert und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Die spiralig abgeschälte Citronenschale ist die officinelle. Sie ist 0,75 bis höchstens 2 Mm. dick, und besteht aus einer dünnen, lebhaft gelben, durch zahlreiche Oelbehälter drüsig-runzligen Aussenschicht von angenehm gewürzhaftem schwachem Citronengeruch und ähnlichem, wenig bitterem Geschmack, und aus einer weissen schwammigen geschmacklosen Mittelschicht (Parenchym), welche durch Aetzammon gelb, durch Jodlösung braun, durch Eisenchlorid wenig dunkel gefärbt wird (Flückiger). Bestandtheile der Schalen sind flüchtiges Citronenöl, Hesperidin, eine bittere und eine gerbstoffähnliche Substanz.

Durch lange Aufbewahrung wird die Citronenschale, die man gemeiniglich als Geschmackscorrigens anwendet, geruch- und geschmacklos. Sie findet bei der Bereitung des Zittmann'schen Decocts Anwendung.

Cortex Fructus Juglandis.

Grüne Wallnussschale. Cortex Nucum Juglandis. *Brou de noix. Walnut-shell.*

Juglans regia Linn.

Das äussere frische Fruchtgehäuse der reifen Steinfrucht, welches sich von der knochenharten Steinschale leicht absondert, fleischig, aussen grün, innen weisslich und etwas schwammig ist und die Haut braun färbt; von aromatischem Geruch und etwas zusammenziehendem, bitterem, schwach säuerlichem Geschmack.

Juglans regia Linn. Wallnussbaum.
Fam. **Juglandeae.** Sexualsyst. **Monoecia Polyandria.**

Die fleischige, von der Epidermis bedeckte Fruchthülle der reifen Früchte des Wallnussbaumes wird Ende August und Anfangs September beim Einernten der Wallnüsse gesammelt und verbraucht (z. B. zur Darstellung des Pollini'schen Decocts, zu einem Extract, Syrup, zu Haarfärbemitteln), denn beim Trocknen werden sie schwarz und ihre Schärfe und der Gehalt an dem die Haut braunfärbenden Stoffe geht verloren.

Die Schalen enthalten Stärkemehl, Eiweiss, Zucker, Aepfelsäure, Phosphorsäure, Kali, Kalkerde, ferner etwas fettes Oel und einen krystallisirbaren und bei 100° sublimirbaren, mit Ammoniak sich rothfärbenden Stoff, das Nucin.

Die frischen Wallnussschalen finden eine seltene Verwendung. Den Saft gebraucht man äusserlich zum Vertreiben der Warzen, des Grindes, der Räude, innerlich als magenstärkendes, mildadstringirendes, wurmtreibendes, blutreinigendes Mittel. In Substanz giebt man die frische Fruchtschale mit Zucker zu einer Conserve zerstossen. Dosis 5—10—15 Gm.

Cortex Mezerei.

Seidelbastrinde. Kellerhalsrinde. Cortex Mezerēi. *Écorce de garou. Bois gentil. Mézéréon. Mezereon bark.*

Daphne Mezereum Linn.

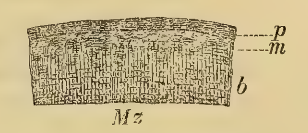
Eine aus ziemlich langen dünnen Bändern bestehende Rinde, mit bräunlicher, leicht abziehbarer Korkschicht; mit dünner, grüner Mittelrinde; mit einem sehr zähen, biegsamen, fein faserigen, seidenglänzenden, gelblich-weisslichen Baste; von sehr scharfem Geschmack.

Die Rinde muss im beginnenden Frühlinge von dem Stamme und den dickeren Aesten gesammelt werden.

Die Rinde von Daphne Laureola Linn., welche sich von jener durch einen grünen Bast unterscheidet, darf ebenfalls angewendet werden.

Daphne Mezereum Linn. Seidelbast. Kellerhals.
Daphne Laureola Linn. Lorbeerartiger Seidelbast.
Fam. **Thymeleae** Juss. **Daphnoïdeae** Endl. Sexualsyst. **Octandria Monogynia.**

Daphne Mezerēum L. ist ein fast bis zu 5 Fuss hoher Strauch, der in schattigen bergigen Wäldern des nördlichen Europas und Asiens häufig vorkommt. *Daphne Laureōla* L. findet man in den Gebirgsländern des südlichen Deutschlands und in Frankreich. Auch *Daphne Gnidium* L., welche im südlichen Europa einheimisch ist, liefert Seidelbast. Die Rinde vom Stamm und der Wurzel dieser Sträucher wird im Anfange des Frühjahrs vor dem Blühen gesammelt, getrocknet und mit nach aussen gekehrtem Baste in Knäuel oder Bündel gebunden. Sie bildet mehr denn fusslange, band- oder riemenförmige, biegsame, 1—3 Ctm. breite, Spielkarten-dicke Stücke, bestehend aus einer glatten dünnen graubraunen oder graugrünen, oft etwas höckrigen oder rissigen Aussenrinde, einer dünnen grünen Mittelrinde und einem seidenglänzenden, gelblichen oder grüngelblichen, faserigen, sehr zähen und biegsamen Bast. Der Querschnitt, stark vergrössert, zeigt eine braune Korkschicht, eine tangentialzellige grüne Parenchym- oder Mittelschicht und eine durch Markstrahlen getheile, in die Parenchymschicht in unregelmässigen Keilen übergehende oder tangentialstreifige Bastschicht. Die Rinde ist ohne Geruch, der Geschmack, äusserst brennend scharf, tritt aber erst nach längerem Kauen ein und beraubt die Zunge eine Zeit lang ihrer Empfindungsfähigkeit. Die Rinde von *D. Laureola* hat einen grünen Bast, scheint aber in der Wirkung etwas weniger scharf zu sein.



Stück einer Querschnittfläche der Seidelbastrinde, 10—12fach vergrössert. *p* Korkschicht, *m* Mittelrinde oder Parenchymschicht, *b* Bastschicht.

Beim Einkauf giebt man den breiteren Rindenstücken den Vorzug.

Die Seidelbastrinde enthält gelben Farbstoff, Extraktivstoff, Gummi, Wachs, Harz, Oel, Daphnin, freie Aepfelsäure etc. Das Daphnin ist ein indifferenter, farbloser, Krystalle bildender, in Zucker und Daphnetin spaltbarer, in Aether und Weingeist leicht löslicher Stoff. Das Harz ist im Verein mit einer öl-ähnlichen Substanz der scharfe blasenziehende Bestandtheil. Es ist in Aether, Weingeist, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich.

Seidelbast, der nicht zu der gehörigen Zeit gesammelt ist, oder eine alte Waare, enthält wenig Schärfe. Nach Verlauf von ungefähr 2 Jahren ist man daher genöthigt, den Vorrath durch frische Waare zu ersetzen.

Um die Rinde zu zerschneiden, besprengt man sie zuvor mit etwas Wasser, weil sie sehr stäubt. Behufs der Pulverung zermalmt man sie befeuchtet und zerschnitten in einem metallenen Mörser soviel als möglich, trocknet sie hierauf scharf und pulvert sie alsdann.

Innerlich giebt man den Seidelbast in der Abkochung zu 0,2—0,4—0,6 Gm. bei veralteten syphilitischen Knochen- nnd Hautleiden, rheumatischen und gichtischen Beschwerden der Gelenke. Aeusserlich braucht man ihn als Kaumittel bei Lähmung der Zunge und als starkes Hautreizmittel, indem man die Rinde in Wasser oder Essig eingeweicht auflegt, reizenden Umschlägen zusetzt etc., auch ist sie ein Bestandtheil des *Emplastum Mezerei cantharidatum.*

Cortex Quercus.

Eichenrinde. *Écorce de chêne.* *Oak bark.*

Quercus pedunculata Ehrhart und **Quercus sessiliflora** Martyn.

Eine bis zu zwei Millimetern dicke, in der äusseren Schicht zerbrechliche, in der inneren Schicht zähe und bandartig gefaserte Rinde; mit einer sehr dünnen, abzulösenden, glänzenden, silbergrauen Korkschicht; mit einer braunen Mittelrinde; mit einem bräunlichen oder gelblichen, im Querdurchschnitt klein gewürfelten, später in dünne, schmale, biegsame Bänder gelösten Baste; beim Kauen herbe und von bitterem Geschmack.

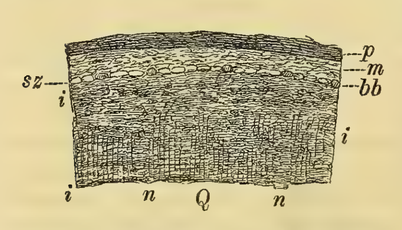
Die Rinde werde im Frühjahre von den jüngeren Stämmen oder den nicht zu alten Aesten der in Deutschland häufigen Bäume gesammelt.

Quercus pedunculata Ehrhart. Steineiche. Sommereiche.
Syn. *Quercus Robur* Linn.
Quercus sessĭliflōra Martyn.
Fam. **Cupulifĕra, Quercīnae.** Sexualsyst. **Monoecia Polyandria.**

Diese und noch andere Eichenarten liefern die Eichenrinde, welche im Mai und Anfangs Juni von den dünneren Stämmen oder den nicht zu alten Aesten gesammelt wird.

Die Eichenrinde ist ungefähr 1 Millim. dick, aussen graubraun oder bräunlich mit zartem silbergrauem Periderm bekleidet, glatt oder runzlig-rissig, oft mehr oder weniger mit Korkwärzchen, auch wohl mit grauen oder grauschwarzen Krustenflechten bedeckt. Der Bast ist im frischen Zustande weiss, nach dem Trocknen braun, grobfaserig und zähe. Der Geschmack ist adstringirend, bei den älteren Rinden etwas bitter. Trocken ist die Rinde fast ohne Geruch, der beim Einweichen im Wasser lohartig hervortritt.

Der vergrösserte Querdurchschnitt zeigt eine röthlich braune dünne Korkschicht (*p*). Die Mittelrinde wird durch einen ununterbrochenen Ring von Steinzellen (*sz*), die mit einzelnen dunklen Bastbündeln (*bb*) abwechseln, in eine äussere grünliche und eine innere braune Schicht getrennt. Steinzellen (in Form grösserer weisslicher wachsglänzender Körner) finden sich in der Mittelrinde und Bastschicht zerstreut. Die Bastschicht (*i*) besteht aus in concentrischen Reihen stehenden Bastbündeln, die durch wenige breite und zahlreiche enge Markstrahlen durchschnitten sind und mit Parenchym abwechseln. Hier und da durchbricht ein Markstrahl die Bastschicht, wodurch leistenartige Erhöhungen auf der Innenfläche entstehen (*nn*).



Stück einer Querschnittfläche der off. Eichenrinde. Circa 20fache lin. Vergrösserung. *p* Korkschicht, *m* Mittelrinde, *i* Innenrinde oder Bastschicht, *sz* Steinzellen, *bb* Bastbündel.

Die jüngeren Rinden enthalten 10 bis 15 Proc., die älteren 5—10 Proc. Eisen

blau fällende Gerbsäure. Das wässrige Extrakt schmeckt bitter. Das Eichenbitter, **Quercin**, bildet farblose, bitter schmeckende Krystalle.

Eine rissige und mit vielen Flechten besetzte Rinde ist zu verwerfen, ebenso die im Handel ganz oder gemahlen vorkommende Lohe, Spiegelrinde, welche die Rinde älterer Aeste und Stämme ist, nicht selten auch Rinden anderer Gewächse enthält.

Die Eichenrinde wird geschnitten, grob- und höchstfein gepulvert vorräthig gehalten.

Als ein billiges Adstringens wird sie in der Abkochung innerlich zu 1,0 bis 2,0 Gm., äusserlich zu Gurgelwässern, Einspritzungen, Bädern, auch als Einstreupulver angewendet. Hauptsächlich findet sie zur Darstellung des *Cataplasma ad decubitum* Verwendung.

Cortex Radicis Granati.

Granatwurzelrinde. Cortex Radīcis Granāti. *Écorce de racine de grenadier. Pomegranate root bark.*

Punica Granatum Linn.

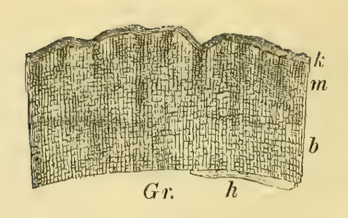
Rinnenförmige oder zusammengerollte, verschieden grosse, kaum über anderthalb Millimeter dicke, aussen warzighöckerige, mehr oder weniger rissige, graue oder bräunlichgelbe, innen grünlichgelbe, jedoch nicht radial gestreifte Stücke, auf der Innenfläche blass zimmtfarben, glatt oder mit sehr dünnen, gelblich weissen, anhängenden Splittern bedeckt; auf dem Bruche gleichförmig; beim Kauen herbe und von schwach bitterem Geschmack.

Punica Granatum L. Granatbaum.
Fam. **Granateae.** Sexualsyst. **Icosandria Monogynia.**

Der Granatbaum ist ein hoher dorniger Strauch oder kleiner Baum, welcher in den Ländern, die um das Mittelländische Meer liegen, einheimisch ist. Die Rinde wird vom Stamme, von den Aesten des Stammes*) und der Wurzel des wildwachsenden Granatbaumes gesammelt und kommt in trocknen, 6—12 Ctm. langen, 2—4 Ctm. breiten und höchstens 2,5 Millim. dicken, rinnen- oder röhrenförmigen, oft rückwärts gekrümmten und verbogenen Stücken in den Handel. Auf der Aussenfläche sind sie mehr oder weniger eben, meist höckerig, feinrunzlig und rissig, graugelb und schmutzig grün gefleckt, zuweilen mit Krustenflechten besetzt. Die Mittelschicht ist gelblich, spröde, die Bastschicht eben, bräunlich-gelb oder roth-bräunlich, zum Theil schmutzig grün und oft mit dünnen gelblich weissen anhängenden Holzresten. Der Querbruch ist korkig, unegal und gelblich. Der Geruch ist nur schwach, aber unangenehm, der Geschmack unangenehm zusammenziehend, etwas bitter. Der Speichel wird gelb gefärbt.

---

*) Obgleich diese Rinde auch zum Theil Stammrinde ist, so hat sie ihren alten Namen *Cortex Radicis Granati* beibehalten, um einer Verwechselung mit der Granatrinde, Cortex Granati Fructus, welche den Früchten des Granatbaumes entnommen ist, vorzubeugen.



Stück einer Querschnittfläche der Granatwurzelrinde. 8—10fache Lin. Vergr. *k* Korkschicht, *m* Mittelrinde, *b* Bastschicht, *h* Holzrest.

Der Querschnitt der älteren Rinde zeigt vergrössert eine vielfache Reihe Peridermzellen. Die Mittelrinde besteht aus rundlichen und würfelförmigen Parenchymzellen mit hier und da zerstreuten Steinzellen und mitunter durchbrochen von hellen Markstrahlen mit würfelförmigen Zellen. Die Bastschicht ist aus concentrischen Lagen würfliger oder langgestreckter Zellen gebildet. In der Hauptmasse bildet die Mittel- und Innenrinde eine grünlich-gelbe Schnittfläche, unter der Loupe eine durch zarte Linien quadratisch gefelderte Fläche. Die Stammrinde hat eine weit hellere, mehr graue, die Wurzelrinde dagegen eine weit unebenere und bräunliche Korkschicht.

Der heisse wässrige Aufguss der Rinde ist klar und braungelb und trübt sich beim Erkalten schmutzig braungelb. Durch Eisenchloridlösung wird er schwarzblau, durch Bleiessig gelb, durch Leimlösung weisslich-grau gefällt.

Verwechselung. Verwechselt wird die Rinde mit der von der Wurzel von *Berbĕris vulgāris*, die jedoch etwas biegsamer und zäher, nicht adstringirend und nur bitter ist, also auch mit Leimlösung keine Fällung giebt. Der Querschnitt zeigt eine dünne, braune Korkschicht, und das gelbe Parenchym der Mittelschicht drängt sich in breiteren Keilen in die dunklere Bastschicht hinein. Die Rinde von *Buxus sempervīrens* ist auf der Aussenfläche längsrissig und schwammig. Ihr Querschnitt zeigt eine fast zur Hälfte reichende graubraune blättrige Korkschicht mit einer gleichmässig gelbbraunen Mittel- und Bastschicht. Der Geschmack ist süsslich bitter, sie färbt den Speichel nicht gelb, wird aber auch durch Eisenoxydsalz blauschwarz tingirt.

Bestandtheile. Die Granatwurzelrinde enthält besonders circa 25 Proc. Eisen blauschwarz fällenden Gerbstoff, dann ein ekelhaft schmeckendes Harz, Extractivstoff, Zucker (Mannit, Granatin genannt) und eine ölig-harzige Substanz (Punicin).

Anwendung der Granatwurzelrinde. Die Rinde wird in Gaben zu 1,5—3,0—6,0 Gm. als Bandwurmmittel gebraucht.

Von besonderem Heilerfolge hat sich folgendes Präparat aus der Granatrinde, welches ich mit *Emulsio taenifŭga* bezeichnen will, wozu die Vorschrift Herr Ferd. Richter gegeben hat, erwiesen.

Rp. Cort. rad. Granati 60,0
Aquae communis 600,0.
Macerent per noctem unam, tum ebulliant, ut colaturae sint 300,0. Colatura cum
Olei Ricini 30,0
Gummi Arabici 15,0
ad emulsionem conteratur.

Der Gebrauch ist folgender. Nachdem am Abend vorher der übliche Hering mit viel Zwiebeln genossen ist, wird am anderen Morgen um 8 Uhr die Hälfte obiger Emulsion auf einmal, dann im Verlaufe einer Stunde die andere Hälfte auf zweimal genommen. Wesentlich ist die genaue Befolgung der Darstellung

des Decocts mit der vorangehenden Maceration. Die zugesetzte Ricinuseölmulsion soll ein Ausbrechen des Decocts verhindern. In 22 Fällen, wo diese Emulsion gegeben wurde, war der Erfolg stets der erwünschte.

Crocus.

Safran.

Crocus sativus. Linn.

Getrocknete ungefähr drei Centimeter lange und zwar röhrenförmige, aber fast rinnenförmig zusammengedrückte, nach vorn allmälig breiter werdende, fein gekerbte, dunkel pomeranzengelbe Narben, welche meist noch dem gelben, möglichst kurzen Griffel aufsitzen, von starkem Geruch, etwas bitterem Geschmack und beim Kauen den Speichel röthlich - gelb färbend.

Der Safran ist vor Licht geschützt aufzubewahren; man hüte sich jedoch vor einem verfälschten.

Crocus sativus. Linn. Echter Safran, Herbstsafran.
Fam. **Irideae.** Sexualsyst. **Triandria Monogynia.**

Der Verbrauch des Safrans als Gewürz, Medicament und Farbematerial scheint schon vor Christi Geburt stattgefunden zu haben. Der Name *Crocus* ist dem Griechischen κρόκος, gelb, der Name Safran dem Persischen S a f a h r a n entnommen.

Der Herbstsafran, *Crocus satīvus*, ist ein ausdauerndes, im Orient wild wachsendes Zwiebelgewächs, welches in England, Süddeutschland, Italien und anderen warmen Ländern Europas, auch im Orient kultivirt wird. In dem Schlunde seiner Blumenröhre sitzen 3 Staubfäden und zwischen denselben ein sehr langer dünner Griffel (*stylus*), dessen Narbe (*stigma*) sich in drei etwas flache, an den Rändern eingerollte, die Blumenmündung fast überragende Lappen spaltet. Die Narbenlappen werden nach der Spitze zu dicker und breiter und sind am Endrande kerbig gezähnt. Diese unterhalb blassgelblichen, nach Oben zu dunkelorangen bis blutrothen Narbenlappen werden gleich nach dem Aufblühen der Blume (im September und October) gesammelt, erst an der Luft und dann durch künstliche Wärme schnell getrocknet und als Safran in den Handel gebracht. Zur Ernte von 100 Gm. lufttrockenem Safran gehören circa 12000 Safranblüthen. F r ü h l i n g s s a f r a n, *Crocus vernus* et *versicŏlor*, welche mit ihren verschiedenfarbigen Blumen unter dem Namen „Krokus" bei uns als Zierpflanzen gezogen werden, haben geruchlose unwirksame röhrenförmige Narben.

Eigenschaften des Safrans.

Der Safran des Handels besteht aus den getrockneten, zusammengedrückten, fast zu einem lockeren Filze in einander geflochtenen, gekrümmten und gedrehten, fadenartigen, 3—4 Ctm. langen, an dem unteren Ende blassgelben und dünnen, an dem oberen Ende rinnig-plattgedrückten, keilförmig erweiterten und glänzend dunkelrothen, am Endrande kerbiggezähnten, häutigen, biegsamen, zähen Narbenlappen, mitunter mit weisslichen oder blassgelben Fäden (den Griffeln) untermischt. Der Geruch ist stark gewürzhaft, narkotisch, der Geschmack bitterlich, gewürzhaft, etwas scharf. Safran ist etwas hygroskopisch.



Safran. 1. Narbe, $1\frac{1}{2}$fache Lin.-Vergr. 2. Ein Narbenlappen, 4fache Lin.-Vergr. 3. Ein Stück des Narbenlappenrandes mit Papillen besetzt, 120 fache Lin.-Vergr.

Handelssorten des Safrans.

Im Handel unterscheidet man eine Menge durch äussere Kennzeichen wenig verschiedener Sorten, von denen die im Orient durch Kultur gewonnenen, meist sehr verfälschten, kaum zu uns kommen. Hierzu gehören der Persische, der Türkische, auch Levantischer oder Macedonischer genannt. Am meisten werden bei uns der Oesterreichische und Französische Safran geschätzt, letzterer ist die gewöhnliche Handelswaare.

Der Oesterreichische Safran besteht aus grossen breiten dunkelrothen Blumennarben, von starkem, gewürzhaftem Geruch. Der Französische Safran wird in grösseren Quantitäten nach Norddeutschland gebracht. Man unterscheidet davon *Safran de Gatinais*, welcher zu Gatinais bei Orleans in dem Departement Loiret gebaut wird und an Güte der Oesterreichischen Sorte wenig nachsteht. In Frankreich selbst unterscheidet man den durch künstliche Wärme getrockneten, welcher ein schöneres lebhafteres Aussehen hat, als *Safran d'Orange (à la mode)*, und den an der Sonne getrockneten, weniger geschätzten als *Safran comtat.* Der aus Italien unter dem Namen *Aquila* kommende Safran wird dem Gatinais gleich geschätzt. Schlecht ist der Calabrische. Der Spanische soll wie der Türkische künstlich mit Fettigkeit überzogen sein, um ihm ein lebhafteres Aussehen zu geben. Alicante-Safran ist fast immer gefälschte Waare. Der Englische Safran kommt nicht nach Deutschland und wird in England verbraucht. Dieser ist eine gute Sorte. Sogenannter Cap-Safran, in Farbe, Geruch und Wirkung angeblich dem echten Safran ähnlich, soll aus den rothen Blüthen einer auf dem Cap der guten Hoffnung heimischen Scrophularinee gesammelt sein.

Aufbewahrung des Safrans.

Durch schlechte Aufbewahrung und langes Liegen verliert der Safran nicht allein sein gutes Aussehen, indem seine rothe Farbe einen bräunlichen Ton annimmt, auch sein Geschmack, Geruch und seine medicinische Wirksamkeit gehen allmälich verloren. Sonnenlicht bleicht ihn. Entweder bewahrt man ihn in Glashäfen, die man vor Tageslicht schützt, oder in Büchsen aus Weissblech. Da Safran etwas hygroskopisch ist, so muss das Pulver in dicht verkorkten Flaschen aufbewahrt werden.

Einkauf.

Beim Einkauf hat man vorzüglich den Geruch, Geschmack und das Aussehen zu prüfen. Der Safran hat in den meisten Fällen einige ungehörige Beimischungen. Dann darf er weder zu feucht noch zu trocken sein und soll er

zwischen Fliesspapier stark gedrückt dieses nicht feucht machen. Gepulverten Safran darf man nie kaufen, denn dieser ist immer verfälscht. Es giebt sogar Fabriken, welche mit ihrem gemahlenen künstlichen Safran einen grossen Handel treiben.

Verfälschungen des Safrans.

Verfälschungen des Safrans giebt es unendlich viele, im Ganzen jedoch sind sie sehr leicht von demjenigen zu erkennen, welcher sich die Mühe gegeben hat, einen guten Safran näher zu betrachten und durch Geruch, Geschmack und Reagentien zu prüfen. Die hauptsächlichsten Verfälschungen sind:

a) Mit Weingeist ausgezogener Safran.
b) Staubbeutel verschiedener *Crocus*-Arten.
c) Fasern geräucherten Rindfleisches, welche als solche oder künstlich gefärbt dem guten Safran beigemischt sind.
d) Geschnittene rothe oder gelbe und rothgefärbte Blumenblätter verschiedener Anthodiaten und anderer Familien, z. B. von *Punĭca Granātum, Carthămus tinctorĭus, Scolȳmus Hispanĭcus, Arnĭca montāna, Calendŭla officinālis etc.*
e) Die blassgelben oder künstlich rothgefärbten fadenförmigen Griffelenden von *Crocus sativus*, welche mit etwas gutem Safran vermischt unter dem Namen „*Feminelle*" einen Handelsartikel bilden.
f) Künstlich gefärbte Narben anderer *Crocus*-Arten. Hier ist oft die Form der Griffellappen entscheidend. Die Narben von *Crocus vernus* sind kürzer, vorn tutenförmiger und tiefer gekerbt. Die Narben von *Crocus speciōsus* sind gabelspaltig getheilt.
g) Getrocknete, gefärbte und geölte Keime von Gramineen und Caricineen oder junge Pflänzchen dieser Arten (z. B. von *Carex capillāris*).
h) Safran beschwert mit Wasser, Zucker, Dextrin, Gummi, Honig, Glycerin, Fett, Gyps, Kreide, mit Honig und Kreide, mit Kalknitrat.

Prüfung des Safrans.

Ziemlich häufig findet man den Safran mehr oder weniger verfälscht. Beim Einkauf hat man ihn zuvor auf Geruch und Geschmack und unter Beihülfe von Loupe und Pincette auf sein Aussehen und seine Form zu prüfen. Dann nimmt man eine Probe, ungefähr 0,5 Gm. und übergiesst sie mit circa 5 CC. der reinen officinellen Salpetersäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist. Hierbei darf keine Gasentwickelung stattfinden. Wird nun die Mischung circa 5 Minuten bei Seite gestellt, so bleibt die Flüssigkeit klar, und in derselben schwimmen die Safrannarben in der Farbe fast unverändert herum. Die guten Safranfäden behalten nämlich ihre dunkle Färbung und Undurchsichtigkeit länger, als die ähnlich farbigen oder künstlich gefärbten Beimischungen. Die Beimischungen von fremden Blumentheilen oder ausgezogener Safran schwimmen dagegen bald als entfärbte oder gelbliche, blassbräunliche, fahle, durchsichtige, der Länge nach gestreifte, etc. Häute neben den dunklen Safranfäden. Auch nehmen die Blumenblätter ihre natürliche Form in Folge der Einweichung hierbei an, so dass sie ohne alle Schwierigkeit zu erkennen und zu unterscheiden sind. Auf diese Weise werden die Substanzen *a, b, c, d, e, f* schnell und sicher erkannt.

Im Wasserbade kann der Safran 12½ Proc. Feuchtigkeit verlieren, was darüber ist, ist absichtlich vermehrte Feuchtigkeit. Honig, Dextrin und Gummi werden durch das Aneinanderkleben der Crocusfäden, wenn man diese etwas zusammengedrückt trocknen lässt, erkannt. Zucker und Glycerin sammelt man durch schnelles Abwaschen des Safrans mit kaltem Wasser. Ein fettiger, auch der mit Glycerin beschwerte Safran macht zwischen Papier gedrückt Fettflecke.

Bestandtheile des Safrans.

Nach BOUILLON-LAGRANGE und VOGEL enthalten 100 Th. lufttrockner Safran: Wasser 10, flüchtiges Oel 1,04, Gummi 6,5, Safranfarbstoff 65, wachsartige Materie 0,5, parenchymatösen Stoff 10. Das flüchtige Oel bedingt den Geruch und Geschmack des Safrans. Durch Destillation kann es nicht vollständig abgetrennt werden, weil der Safranfarbstoff einen Theil zurückhält. Getrockneter Safran giebt 5—7 Proc. Asche. Der Farbstoff des Safrans, Polychroit oder Crocin genannt, ist ein Glykosid und in seinem reinen Zustande noch wenig bekannt. Säuren spalten ihn in Crocetin und Traubenzucker. Durch Wasser und Weingeist lässt er sich aus dem Safran ausziehen. Er ist die Ursache, dass Safranpulver mit conc. Schwefelsäure indigblau, durch Salpetersäure grünlich gefärbt wird. Trockner Safran enthält circa 5 Proc. Crocin, durch Chloroform oder Petroläther daraus extrahirbar. Directes Sonnnenlicht wirkt entfärbend.

Pulvern des Safrans.

Das Pulvern des Safrans ist leicht, wenn er trocken ist. Wegen seines Gehalts an flüchtigem Oel darf die Trocknung nur bei sehr gelinder Wärme ausgeführt werden. Das Pulver ist dunkelorangeroth. Es wird in Glasgefässen und vor Tageslicht geschützt aufbewahrt.

Prüfung des gepulverten Safrans auf Verfälschungen. Das Safranpulver wird mit conc. Schwefelsäure gemischt. Die Mischung wird indigblau. Der wässrige filtrirte lauwarme Aufguss, darf durch Silbernitratlösung weder in der Farbe verändert, noch gefällt (*Flores Carthămi*, *Flores Calend.*) werden, beim Erwärmen Silber nicht reducirt abscheiden. Zuweilen tritt eine nur schwache Trübung ein. Auf Zusatz von Eisenoxydulsalz darf nur eine dunklere braunrothe Färbung eintreten, nicht aber eine schwärzlich braune oder mehr oder weniger schwarze (*Flores Carthămi*, *Flores Punicae Granati*, *Flores Calendulae*).

Anwendung. Der Safran, der in der Hauswirthschaft häufig zum Färben der Speisen gebraucht wird, vertritt bei Kindern die Stelle des Opiums. Er wird häufig als ein schmerz- und krampfstillendes, auch als ein Menstruation und Wehen antreibendes Mittel in Gaben von 0,1 — 0,3 — 1,0 Gm., äusserlich bei Entzündung der Drüsen (Brüste), Panaritien, Haemorrhoidalknoten, einigen Augenleiden, Gesichtsschmerz angewendet. In grossen Gaben zu 5—15 Gm. bewirkt er Abortus.

Cubebae.

Cubeben. Kubeben. Baccae v. Fructus Cubēbae. Piper caudātum.
Cubèbes. Cubebs.

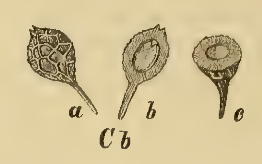
Cubeba officinalis MIQUEL (Piper Cubeba LINN. FIL.).

Die getrockneten, etwas harten Steinfrüchte. Sie sind mit einem dünnen Fruchtgehäuse versehen, fast kugelförmig, einsamig, an der Basis in einen vier bis sechs Millimeter langen Stiel sich verdünnend, netzrunzlig; von dunkel-graubrauner Farbe und ziemlich von der Grösse des schwarzen Pfeffers; beim Kauen brennend und von starkem Geruch.

Cubeba officinalis MIQUEL. Kubebenpfeffer.
Synom. *Piper Cubeba* LINN. FIL.
Fam. **Piperaceae (Urticeae** JUSS.). Sexualsyst. **Diandria Trigynia**.

Cubēba officinālis ist ein kleines Bäumchen oder Strauchgewächs Ostindiens, besonders auf Malabar und Java heimisch und cultivirt. Die Steinfrüchte (Stein-

beeren) derselbcn werden gewöhnlich vor der Reife gesammelt, getrocknet und als Kubeben in den Handel gebracht. Sie sind kugelig, erbsengross, an der Basis in eine 0,5 Centim. oder mehr als die Fruchtkugel lange sich verjüngende stielartige Verlängerung auslaufend, oben mit einer erhabenen Narbe, graubraun oder schwarzbraun, zuweilen aschgrau bestäubt, flach, netzrunzelig, einsamig. Die von der braunen vertrockneten Fleischschicht bedeckte Steinschale umschliesst den in der Handelswaare gewöhnlich zu einer schwärzlichen Masse eingeschrumpften Samen. Dieser Samen ist grundständig, mit der Fruchtwand nicht verwachsen, hat am Grunde einen kreisförmigen abgeplatteten Nabel. Sein Eiweisskörper ist dunkel, ölig, nach innen weisslich, an der Spitze mit kleinem Embryo.



a. Kubebe in natürl. Grösse.
b. Veritcaldurchschnitt.
c. Querdurchschnitt.

Verfälschungen.

Verfälschungen und Verwechselungen kommen vor.

Reife Früchte von *Cubēba officinālis* (oder Früchte von *Piper anisātum*). — Früchte sind grösser, der Samen ausgebildet und innen weisser. Das Runzelnetz flacher, weniger regelmässig. Geruch schwächer, terpentinartiger. Diese Sorte wurde von den Holländern als sogenannte Beisorte importirt.

Cubēba canīna Miquel. — Die stielartige Verlängerung der Frucht ist nicht so lang als die Frucht. Diese ist kleiner und weniger runzlig.

Myrtus Pimēnta L. (Fructus Amomi, Piment). — Früchte meist grösser und ungestielt, mit dem Kelch gekrönt, 1- bis 2samig, und nicht netzrunzlig.



Fruct. Amomi, a. ganze Frucht in natürl. Grösse. b. Verticaler Durchschnitt einer zweisamigen Frucht, c. Querdurchschnitt einer einsamigen Frucht.

Piper nigrum L. (schwarzer Pfeffer). — Früchte ungestielt, der Same mit dem Fruchtgehäuse verwachsen.

Rhamnus cathartica L. (Kreuzbeere). — Früchte mit leicht ablösbarem Stiel, scheinbar vierknöpfig oder vierfach stumpfkantig, viersamig.



Trockene Frucht von Rhamnus cathartica.

Aufbewahrung.

Die Kubeben werden in hölzernen oder weissblechenen Gefässen an einem trockenen Orte bewahrt.

Pulvern der Kubeben.

Das Pulvern der Kubeben ist wegen des Gehalts derselben an öligen und harzigen Stoffen eine schwierige Arbeit. Es genügt, sie in mittelfeines Pulver

zu verwandeln, wobei man noch genöthigt ist, sie nach dem Zerstossen mit den Händen durch das Sieb zu reiben. Alte gelegene Waare lässt sich zwar leichter und feiner pulvern, dürfte aber zu medicinischen Zwecken nicht anwendbar sein. Ein Trocknen der Kubeben bei einer über die mittlere Temperatur weit hinausgehenden Wärme vor dem Pulvern ist nicht empfehlenswerth. Uebrigens soll man nicht zu viel des Pulvers halten, weil sein flüchtiges Oel sich in kurzer Zeit verharzt. Naeh BERNATZIK's Versuchen ist das flüchtige Cubebenöl in der Gonorrhöe indifferent. Demnach würden alte oder in der Wärme ausgetrocknete Kubeben für diesen Fall der Heilwirkung nicht nur ausreichen, sondern auch leichter vertragen werden.

Bestandtheile der Kubeben.

Die Kubeben enthalten ungefähr im 100: Holzfaser 56, Extractivstoff 9, Cubebin 5, wachsartigen Stoff 2, flüchtiges Oel 6—15, Harz 14½, Salze wie Chlornatrium, Chlorkalium etc. 10.

Das Cubebin ($C_{10}H_{10}O_3$) ist ein geruch- und geschmackloser, nicht flüchtiger, krystallinischer, farbloser, in kaltem Wasser und Weingeist kaum, in heissem Weingeist äusserst leicht löslicher, dem Piperin sehr ähnlicher Körper.

Kubebensäure fand BERNATZIK zu 3,4 Proc. Sie ist amorph und harzähnlich, liefert aber mehrere krystallisirende Salze. Sie soll den wirksamen Bestandtheil der Kubeben bilden.

Anwendung.

Der widrige Geschmack und die reizende Wirkung der Kubeben auf die Magenschleimhaut erzeugen Ekel, Erbrechen, Leibschmerz, Durchfall, und es stellen sich beim Gebrauch zuweilen Fieber und Ausschlag ein. Man giebt sie zu 1,5 — 3,0 — 5,0 Gm. als Pulver bei chronischen oder hartnäckigen Katarrhen, akuter und chronischer Gonorrhöe, schmerzhaften Haemorrhoiden etc. Oft nimmt man sie gegen Kopfschmerz; daher der Namen Schwindelkörner.

Cuprum aceticum.

Krystallisirter Grünspan. Kupferacetat. Cuprum acetĭcum. Aerūgo crystallisāta. Flores virĭdes aeris. *Acétate (neutre) de cuivre. Verdet crystallisé. Acetate of copper. Crystallized verdigris.*

Dunkelgrüne, prismatische, an der Luft verwitternde Krystalle von ekelhaft metallischem Geschmack, löslich in vierzehn Theilen kaltem Wasser, in fünf Theilen kochendem Wasser und in Weingeist, nachdem man eine kleine Menge Essigsäure zugesetzt hat.

In Salmiakgeist muss er sich mit dunkelblauer Farbe vollständig lösen. Die wässerige Lösung mit einem starken Ueberschuss Aetznatronlauge erhitzt, werde nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt.

Man bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig auf.

Geschichtliches.

Da der Grünspan (basisches Kupferacetat) schon im Alterthume bekannt war, so wird man auch schon früh das krystallisirte Kupferacetat gekannt haben. Die Alchymisten erwähnen es und bereiteten es durch Auflösen des Grünspans in

Essig. Den Namen destillirter Grünspan gaben die Holländer, um die Darstellungsweise zu verschleiern.

Darstellung.

Das Kupferoxyd bildet wie das Bleioxyd mit Essigsäure mehrere Salze. Die basischen sind schon unter *Aerugo* erwähnt, das vorstehende ist die neutrale Verbindung, welche fabrikmässig, besonders in der Umgegend von Montpellier dadurch hergestellt wird, dass man bei Digestionswärme gepulverten Grünspan in einem porcellanenen Gefäss in der genügenden Menge verdünnter Essigsäure oder Essig oder Holzessigsäure löst, die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisationspunkt abdampft. Die in der Kälte gesammelten Krystalle werden ohne Anwendung von Wärme abgetrocknet.

Das Trocknen der Krystalle ist nicht zu weit auszudehnen, weil sie unter Verlust von Wasser verwittern und unansehnlich werden. Auch beim Aufbewahren in zu grossen oder nicht dicht geschlossenen Gefässen tritt bald eine Verwitterung ein.

Weniger zu empfehlen ist die Darstellung durch Wechselzersetzung des Kupfersulfats und Bleiacetats oder Kalkacetats. Hieraus resultiren das unlösliche Bleisulfat oder Kalksulfat und das lösliche Kupferacetat.

Die Krystalle sind aus der kalten Mutterlauge zu entnehmen, wo sie der Formel $CuO, C^4H^3O^3 + HO$ oder $Cu''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. + H_2O$ entsprechen. Eine in der Wärme dargestellte gesättigte Lösung setzt zwischen 35—60° Krystalle von der Formel $2(CuO, C^4H^3O^3) + 5HO$ ab, welche sich aber unter 35° wieder in das erstere Salz mit weniger Krystallwasser verwandeln. Die Auflösung des Grünspans in verdünnter Essigsäure darf nicht in der Siedehitze stattfinden, weil sich in dieser Temperatur das neutrale Salz zersetzt und unter Verlust von Essigsäure in ein basisches Salz übergeht.

Eigenschaften des Kupferacetats.

Das krystallisirte Kupferacetat bildet dunkel-bläulich-grüne, undurchsichtige, prismatische Krystalle oder rhombische Säulen, dem monoklinoëdrischen System angehörend, welche sehr bald an der Luft anfangs oberflächlich verwittern und sich mit einer hellblaugrünen pulverig matten Schicht bedecken. In dieser letzteren Form wird das Präparat in den Apotheken gewöhnlich angetroffen. Ob nun unsere Pharmakopöe ein mehr oder weniger verwittertes Salz für zulässig hält, ist von ihr nicht erwähnt. Da zugestanden werden muss, dass sich die Krystalle sehr bald mit einem grünen Pulver überziehen, so kann wohl selbstverständlich dieser Umstand kein Fehler sein, oder es müsste alle 4 Wochen ein Umkrystallisiren vorgenommen werden. Die Krystalle lösen sich in 5 Th. kochendem Wasser, 14 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und in 15—16 Th. Weingeist. In einem Ueberschuss Aetzammon und Ammoncarbonatlösung werden sie mit dunkelblauer Farbe klar gelöst.

Prüfung des Kupferacetats.

Die Prüfung auf Reinheit kann in ähnlicher Weise, wie vom Grünspan angegeben ist, ausgeführt werden. Es genügt übrigens, wenn die Lösung des Salzes auf Zusatz eines starken Ueberschusses Ammoncarbonat nicht getrübt wird und dass der Glührückstand des Kupfersalzes an Wasser keine alkalisch reagirenden Stoffe abtritt. Im ersteren Falle lägen Bleioxyd, Eisenoxydul, Erden, im anderen fixe Alkalien als Verunreinigungen vor. Schwefelsaures Kupferoxyd wird in der verdünnten Lösung durch Chlorbaryum entdeckt.

Die Pharmakopöe lässt behufs der Prüfung zuerst aus der wässrigen heissen Lösung alles Kupferoxyd durch Aetznatronlauge fällen, nach dem Aufkochen filtriren und dann mit Schwefelwasserstoff versetzen. Auf diese Weise lassen sich

Bleioxyd und Eisenoxydul erkennen, aber nicht Alkalien und alkalische Erden, deren Acetate mit Kupferacetat krystallisationsfähige Doppelverbindungen einzugehen pflegen. Ein Kupferkalkacetat ist sogar früher von England her als Grünspan in den Handel gebracht worden.

Aufbewahrung des Kupferacetats. Wegen der Neigung zum Verwittern bewahrt man das Kupferacetat in Flaschen, welche nicht über 200 Gm. fassen und gut gekorkt sind. Da Kupferacetat eine giftige Substanz ist, so wird es abgesondert in der Reihe der Arzneistoffe der Tabula C aufbewahrt.

Anwendung. Das neutrale Kupferacetat findet meist nur äusserlich als ein mildes Aetzmittel in Einstreupulvern, Salben, Lösungen Anwendung. Früher gebrauchte man es als Antisyphiliticum und Antispasmodicum. In der Technik wird es in der Färberei, beim Zeugdruck, auch zur Darstellung des Schweinfurter Grüns verwendet.

Cuprum aluminatum.

Kupferalaun. Heiligenstein. (Augenstein.) Lapis divīnus. Lapis ophthalmĭcus. *Pierre divine.*

Nimm: Reinen Kupfervitriol, Salpeter und Alaun, von jedem sechzehn (16) Theile. Nach dem Pulvern werden sie gemischt und in einer Porzellanschale bei gelindem Feuer geschmolzen. Vom Feuer genommen mische man schnell einen (1) Theil zerriebenen Kampfer, vorher mit einem (1) Theile gepulverten Alaun vermischt, hinzu. Man giesse in ein Porzellangefäss aus und breche die erkaltete Masse in Stückchen.

Es soll eine weissbläuliche, kampferartig riechende, in sechzehn Theilen Wasser bis auf einen unbedeutenden Rückstand lösliche Masse sein.

Man bewahre den Kupferalaun in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig auf.

Geschichtliches. Yves (spr. ihw), ein sehr berühmter Augenarzt zu Paris in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, ist der Urheber dieses Kupfermedicaments, welches als *Lapis divinus s. ophthalmicus St. Yves* in den Arzneischatz aufgenommen und von da an als ein vortreffliches Augenmittel benutzt wurde. Die obige Vorschrift hat den Fehler, nicht auf ein 10theiliges Gewicht berechnet zu sein. Dieser Fehler hätte hier leicht vermieden werden können.

Die Darstellung dieses alten Augenmittels hat keine Schwierigkeit, wenn die krystallisirten Salze in einem Mörser zuvor frisch gröblich gepulvert werden. Die Schmelzung findet schon einige wenige Grade unter dem Kochpunkte des Wassers statt und wird am passendsten in einem porcellanenen Kasserol über der Weingeistflamme ausgeführt. Der Kampfer, obgleich vorher mit gleichviel Alaun innig gemischt, löst sich dennoch nicht in der Salzmasse, sondern sammelt sich an der Oberfläche derselben. Es wird daher die Kampfermischung schnell mit einem warmen Glasstäbchen darunter gerührt und, die Mischung

dann sogleich auf einen porcellanenen Teller oder eine Kupferplatte dünn ausgegossen. Die erkaltete Masse lässt sich leicht ablösen. Sie wird in Stücke zerbrochen und in gut verstopften Fläschen neben anderen Kupferpräparaten aufbewahrt.

Anwendung. Der Kupferalaun wird gemeiniglich in Augenwässern dispensirt. Er ist in 16 Th. Wasser löslich bis auf den Kampfer, der sich abscheidet und an der Oberfläche der Lösung schwimmt. Die Lösung ist bläulich-grün. Nothwendig ist es, den Kupferalaun zuvor mit einigen Tropfen Wasser im Mixturmörser fein zu reiben, damit der Kampfer so viel als möglich vom Menstruum aufgenommen werde. Dann wird filtrirt.

Cuprum oxydatum.

Kupferoxyd. Cuprum oxydātum nigrum. *Oxyde de cuivre. Peroxyde of copper.*

Ein schwarzes Pulver, welches keine im Wasser löslichen Theile enthält und in verdünnter Schwefelsäure vollständig löslich ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickele es keine salpetrigen Dämpfe. Mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit einem starken Ueberschuss Schwefelwasserstoffwasser versetzt und filtrirt, alsdann eingedampft, hinterlasse es keinen Rückstand.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Geschichtliches. In früheren Zeiten wurde das Kupferoxyd als Antepilepticum, Emeticum und Purgans angewendet, kam dann in Vergessenheit und ist wieder in neuerer Zeit durch RADEMACHER und andere als Medicament empfohlen worden.

Darstellung. Die in früherer Zeit üblichste Bereitungsweise des schwarzen Kupferoxyds bestand in einer Glühung des Kupfernitrats. Es werden 8 Th. reine Salpetersäure in einen Kolben gegeben und 1 Th. reines Kupfer, oder soviel als bei schliesslicher Anwendung von Wärme gelöst wird, hinzugefügt. Die filtrirte Lösung dampft man in einer Porcellanschale zur Trockne ab, trägt dann das Pulver nach und nach in einen glühenden Hessischen Tiegel und erhält diesen noch ungefähr 1 Stunde lang im Glühen. Nach dem Erkalten schüttet man das Kupferoxyd alsbald in eine Flasche, welche man gut verschlossen hält. Durch Glühen des kohlensauren Kupferoxyds erlangt man dasselbe Präparat. Man gewinnt es auch, wenn man 10 Th. reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd in 120 Th. heissem destill. Wasser löst, die Lösung nöthigen Falles filtrirt und nun so lange mit Aetzkalilauge versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Man wird dazu eine Lösung von 7 Th. trockenem Aetzkali gebrauchen.

Die Zersetzung des Kupfersalzes geschieht zwar auch durch eine geringere Menge Aetzkali, jedoch ist ein starker Ueberschuss desselben nothwendig, weil es auch, wenn es etwas kohlensaures Kali enthält, das mit dem Kupferoxyd zugleich niederfallende kohlensaure Kupferoxyd zersetzen soll. Die Flüssigkeit sammt Niederschlag wird in einem porcellanenen Kasserol aufgekocht, der Nie-

derschlag in einem Filter gesammelt, mit Wasser völlig ausgewaschen, getrocknet und dann in einem porcellanenen Tiegel über der Weingeistflamme bis zum Glühen erhitzt.

Theoretische Erklärung vorstehender Processe.

Wird Kupfer (Cu) in Salpetersäure ($NO^5 + Aq.$) gelöst, so wird es auf Kosten der Säure in Kupferoxyd (CuO) verwandelt, welches sich mit der noch unzersetzten Säure zu salpetersaurem Kupferoxyd (CuO, NO^5) verbindet. Stickoxydgas (NO^2) entweicht, welches an der Luft Sauerstoff aufnimmt und Untersalpetersäure (NO^4), jene braunrothen Dämpfe, bildet.

3 Cu und $4 NO^5$ geben $3(CuO, NO^5)$ und NO^2. — NO^2 und 2 O bilden NO^4 oder

$$\underset{\text{Kupfer}}{3\,Cu''} \text{ u. } \underset{\text{Salpetersäure}}{8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} \text{ geb. } \underset{\text{Kupfernitrat}}{3\left(\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2\Big)} \text{ u. } \underset{\text{Wasser}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} \text{ u. } \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2\,NO.}$$

Das eingetrocknete salpetersaure Kupferoxyd verliert beim Erhitzen bis zum Glühen zuerst unter Aufschäumen Wasser und einen Theil der Salpetersäure, indem sich ein basisches Kupfersalz bildet, welches in der Glühhitze unter Ausscheidung von Untersalpetersäure und Sauerstoff in Kupferoxyd verwandelt wird.

Das kohlensaure Kupferoxyd ($2CuO, CO^2, HO$ oder $\left.\begin{matrix}(Cu'')_2\\CO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$) wird durch Glühhitze von der Kohlensäure und dem Hydratwasser befreit.

Wird eine Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds ($CuO, SO^3 + 5\,HO$) mit einem Aetzalkali z. B. Aetzkali (KaO, HO) gefällt, so entsteht ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat ($CuO, 2HO$), der beim Aufkochen der Flüssigkeit sein Hydratwasser verliert und sich in schwarzes Kupferoxyd verwandelt. Durch schwaches Glühen wird letzteres von der letzten Spur Hydratwasser befreit.

$$\underset{\text{Cuprisulfat}}{\left.\begin{matrix}SO''_2\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2} \text{ u. } \underset{\text{Kaliumhydrat}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} \text{ geben } \underset{\text{Kaliumsulfat}}{\left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ und } \underset{\text{Cuprihydrat}}{\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$\underset{\text{Cuprihydrat}}{\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \text{ zerfällt beim Glühen in } \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \text{ und } \underset{\text{Cuprioxyd.}}{Cu''O.}$$

Eigenschaften.

Das officinelle Kupferoxyd ist ein schwarzes, zartes, geruch- und geschmackloses Pulver. Durch Glühen aus dem salpetersauren Kupferoxyd bereitet ist es schwerer und weniger zart. An feuchter Luft nimmt es etwas Feuchtigkeit auf, daher ist es nach der Bereitung trocken und noch warm in gut zu verstopfende Flaschen zu schütten und darin aufzubewahren.

Prüfung des schwarzen Kupferoxyds.

Das schwarze Kupferoxyd darf an Wasser, womit es geschüttelt wird, nichts Lösliches abgeben, mit conc. Schwefelsäure übergossen keine salpetrigen Dämpfe entwickeln, noch aufbrausen. In verdünnter Schwefelsäure gelöst verhält es sich wie das reine schwefelsaure Kupferoxyd. Die Gegenwart von Eisenoxyd, Erden, Alkalien lässt die Pharmakopöe dadurch erforschen, dass sie das Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure lösen, aus der Lösung alles Kupfer als Schwefelkupfer mittelst Schwefelwasserstoffs ausfällen und dann das Filtrat eindampfen lässt. Diese beschwerliche Prüfungsweise ist die sicherste, um die Abwesenheit von Zinkoxyd, Erden und Alkalien zu erforschen.

Das schwarze Kupferoxyd ist in Gaben von 0,04 — 0,06 — 0,08 Gm. (Kindern halb so viel) drei bis viermal täglich und 6 — 8 — 12 Tage hinter einander gebraucht ein excellentes Wurm- und besonders Bandwurmmittel. Der Bandwurm geht mehr oder weniger verwest ab. Während des Gebrauchs sind saure Speisen zu meiden. Aeusserlich in Salbenform gebraucht man es behufs Resorption von Exsudaten, gegen Geschwülste, Drüsenverhärtungen, Hornhauttrübungen. Anwendung.

Das Kupfer war den Alten früher bekannt als das Eisen. Der Name *Cuprum* ist abgeleitet von Κύπρος, Cypern, von welcher Insel es die Griechen und Römer in grösster Menge bezogen. Ueber Kupfer im Allgemeinen.

In der Natur ist das Kupfer ziemlich verbreitet. Man findet es gediegen, sogar in Würfeln, Oktaëdern etc. krystallisirt, vererzt krystallisirt oder amorph, z. B. oxydirt als Rothkupfererz (Cu^2O), in Verbindung mit Kohlensäure als Kupferlasur ($2[CuO,CO^2] + CuO,HO$), Malachit ($CuO, CO^2 + CuO,HO$), mit Schwefel vererzt als Kupferglanz (Cu^2S), Kupferkies (Cu^2S mit Fe^2S^3). In Kupferschiefer, ein Gemenge aus Kalkerde und Thon, ist es als Schwefelkupfer nebst anderen Schwefelmetallen eingesprengt. Auch die Fahlerze enthalten Schwefelkupfer. Ferner findet man es in verschiedenen Vegetabilien, z. B. *Helenium, Dulcamara,* und in vielen Mollusken, z. B. aus dem Geschlecht *Argonauta, Sepĭa, Octōpūs, Helix*, bei welchen das Kupfer das Eisen im Blute vertritt. Vorkommen in der Natur.

Die Gewinnung des Kupfers aus den Erzen, in welchen es im oxydirten Zustande enthalten ist, geschieht einfach durch Einschmelzen des Kupfererzes mit Kohle und Zuschlägen, welche sich mit der anhängenden Bergart verschlacken. Nachdem das Kupfer von den obenauf schwimmenden Schlacken befreit ist, wird es in eigenen Flammenöfen umgeschmolzen und über seine Oberfläche mittelst Gebläses anhaltend ein Luftstrom geleitet. Die dem Kupfer noch beigemischten Unreinigkeiten, wie Eisen, Blei, Schwefel etc., werden durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und sondern sich auf der Oberfläche des schmelzenden Kupfers ab. Gewinnung des Kupfers.

Die Abscheidung des Kupfers aus den schwefelhaltigen Kiesen ist eine complicirtere. Zur Entfernung eines Theiles Schwefels und zur Oxydirung des Eisens werden die Erze geröstet und dann mit kieselerdehaltigen Zuschlägen eingeschmolzen (Roheinschmelzen), wobei das Eisenoxydul sich mit der Kieselerde verschlackt und als eine leichtflüssige Masse sich absondert. Das andere Produkt dieser Schmelzung ist der Rohstein oder Kupferstein, ein eisenhaltiges, aber kupferreicheres Schwefelkupfer. Dieses wird mehrere Male geröstet, um fremde Metalle und Schwefel zu oxydiren. Die gleichzeitig bei diesem Processe gebildeten schwefelsauren Salze werden ausgelaugt und der Rückstand mit Kohle und kieselerdehaltigen Zuschlägen in Schachtöfen geschmolzen. Das Product dieser Schmelzung ist Schwarzkupfer, welches aus Kupfer mit wenig Schwefel, Eisen, Blei etc. besteht. Durch Umschmelzen des Schwarzkupfers und Leiten eines Luftstromes über seine Oberfläche werden die letzteren Beimischungen oxydirt. Diese Reinigungsoperation heisst das Gaarmachen. Das gaargemachte Kupfer ist jedoch noch nicht ganz rein und zur Verarbeitung unter dem Hammer unbrauchbar. Es enthält nämlich noch eine grosse Menge Kupferoxydul, welches die Dehnbarkeit des Kupfers verringert. Es wird desshalb nochmals unter einer Kohlendecke geschmolzen (hammergaar gemacht). Sind die Kupfererze silberhaltig, so wird vor dem Gaarmachen dem Schwarzkupfer durch die Saigerung das Silber entzogen. Aus den sogenannten Cementwässern, Kupfervitriol enthaltenden Grubenwässern, wird durch Hineinlegen von altem Eisen metallisches Kupfer gefällt. Dieses Kupfer ist das sogenannte Cementkupfer.

Das Kupferblech des Handels ist ziemlich, gediegenes fast ganz rein. Um ein reines Kupfer für pharmaceutische Präparate sich darzustellen, fällt man aus einer kochenden wässrigen Lösung des schwefelsauren Kupferoyds (Kupfervitriols) mit reinem Zink das Kupfer, kocht das Metallpulver mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure,

wäscht es gut und schnell mit Wasser, dann mit Weingeist und Aether ab, trocknet es und bewahrt es in gut zu verstopfenden Flaschen.

Eigenschaften des Kupfers.

Das Kupfer ist mit Ausnahme des Titans das einzige Metall, welches eine hellrothe Farbe besitzt. Die dunkelrothe Oberfläche des Kupfers rührt von Kupferoxydul her, womit es gemeiniglich bedeckt ist. Es besitzt einen lebhaften Glanz, ist hart, elastisch, zähe und sehr dehnbar. Das spec. Gew. des gegossenen Kupfers ist 8,83, das des gewalzten oder geschmiedeten 8,95. In starker Rothglühhitze (1000° C.) schmilzt das Kupfer, wobei seine Oberfläche eine meergrüne Färbung zeigt und es selbst Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, welcher beim Erstarren des Kupfers wieder entweicht und dieses blasig macht. Aus diesem Grunde ist es nicht zu Gusswaaren anwendbar, wird aber zu diesem Zwecke mit Zinn oder Zink legirt. In hoher Weissglühhitze verflüchtigt sich das Kupfer. Es ist ein guter Wärmeleiter und eignet sich daher besonders zu Kochgeschirren. An trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter bekommt es einen grünen Ueberzug von basisch-kohlensaurem Kupferoxyd (Patina oder Grünspan), beim schwachen Erhitzen überzieht sich seine Oberfläche mit einer dunkelbraunen Schicht, Kupferoxydul, durch stärkeres Erhitzen wird diese zu einer dicken Kruste von Kupferoxyd (Kupferhammerschlag). Weil der Oxydulüberzug besser der Luft und der Feuchtigkeit widersteht, als das Metall, so erzeugt man ihn oft absichtlich auf kupfernen Geräthschaften, indem man sie in einer mit vielem Wasser verdünnten Mischung aus 2 Th. Grünspan und 1 Th. Salmiak kocht (Patina).

Sehr schwache und verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf das Kupfer, so lange dieses von der flüssigen Säure z. B. bedeckt und der Sauerstoff der Luft von ihm abgehalten ist. In Berührung mit diesen Säuren und der Luft aber oxydirt es sich schnell und bildet mit den Säuren Salze. Man kann viele saure Flüssigkeiten in kupfernen Gefässen kochen, ohne dass sie kupferhaltig werden, denn der Dampf der Flüssigkeit hindert die Berührung der Luft mit dem Kupfer; lässt man aber die gekochte Flüssigkeit in denselben Gefässen erkalten, so tritt die Oxydation des Kupfers alsbald ein und die saure Flüssigkeit wird kupferhaltig. Unter denselben Umständen werden auch viele Flüssigkeiten kupferhaltig, wenn sie Salze enthalten, die mit Kupferoxyd lösliche Verbindungen eingehen. Fette und Oele in kupfernen Gefässen aufbewahrt werden gleichfalls kupferhaltig in Folge der Bildung von Fettsäuren. Auf dieses Verhalten hat man stets Rücksicht zu nehmen, wenn man kupferne Gefässe in Gebrauch zieht. Bei Abschluss der Luft vermag die Chlorwasserstoffsäure kein Kupfer aufzulösen, conc. Schwefelsäure wirkt nur beim Erhitzen auf das Kupfer. Es entsteht schwefelsaures Kupferoxyd und schweflige Säure, welche entweicht. Salpetersäure löst dagegen das Kupfer sehr leicht, wobei salpetersaures Kupfer entsteht und Stickoxyd entweicht. Aus seinen Lösungen wird das Kupfer durch Eisen, Zink, Blei, Zinn etc. gefällt. Silber und Quecksilber werden aus ihren Lösungen durch Kupfer abgeschieden.

Das Kupfer hat mehrere Oxydationsstufen: 1. Kupferoxydul, Cu^2O (oder Kupfersuboxyd, Cuprooxyd, Cu_2O). 2. Kupferoxyd, CuO (oder Kupferprotooxyd, Cuprioxyd, CuO). 3. Kupferhyperoxyd, CuO^2 (oder Kupferbioxyd CuO_2).

Kupfermetall in kleinen Stücken gebraucht der Pharmaceut bei der Untersuchung fetter Oele (in der Elaidinprobe), und in Streifen zur Prüfung saurer Flüssigkeiten auf einen Gehalt von Arsenigsäure und Quecksilbersalzen.

Cuprum sufuri cum ammoniatum.

Ammoniakalisches schwefelsaures Kupferoxyd. Ammoniakalisches Kupfersulfat. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak. Kupfersalmiak. Ammoniăcum cuprĭco-sulfurĭcum. Cuprum ammoniacāle. *Sulfate de cuivre ammoniacal. Cuivre ammoniacal. Ammoniated copper.*

Nimm: Reinen Kupfervitriol einen (1) Theil und löse ihn unter Umrühren in drei (3) Theilen Salmiakgeist auf. Der filtrirten Flüssigkeit mische man sechs (6) Theile Weingeist hinzu.

Den daraus entstandenen Niederschlag sammle man in einem Filter, dann werde er zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

Es sei ein krystallinisches, dunkelblaues, an der Luft verwitterndes Pulver, in anderthalb Theilen kaltem Wasser löslich, welche Lösung, von alkalischer Reaktion, klar sein soll und auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser trübe werden muss.

Es muss in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt werden.

Geschichtliches.

BOERHAAVE, ein Holländischer Arzt im Anfange des vorigen Jahrhunderts, soll eine ammoniakalische Kupfervitriollösung als Arzneimittel angewendet haben. 1757 wurde von WEISSMANN eine Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates in Krystallen gegeben, welche 1790 durch ACOLUTH und 1808 durch BUCHOLZ wesentlich verbessert wurde.

Darstellung.

Die Vorschrift, welche unsere Pharmakopöe giebt, ist eine ganz vorzügliche, denn sie gewährt in kürzester Zeit ein gutes Präparat. Wird zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ($CuO, SO^3 + 5 HO$) Aetzammonflüssigkeit in geringer Menge gegossen, so scheidet sich ein basisches schwefelsaures Kupferoxyd ($4 CuO, SO^3 + 4 HO$) als ein grünlich hellblauer Niederschlag ab. Durch weiteres Zusetzen der Aetzammonflüssigkeit wird dieser Niederschlag wieder aufgelöst. Zur Darstellung des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks ist es eine Hauptbedingung, die Lösung desselben in möglichst concentrirter Form herzustellen. Dies wird erreicht, wenn man das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd in die hinreichende Menge Aetzammonflüssigkeit einträgt und darin durch Umschütteln auflöst. Wärme darf des flüchtigen Ammons halber hierbei nicht angewendet werden. Löst man ein chemisch reines und auch von Staub und Schmutztheilen freies schwefelsaures Kupferoxyd auf, so ist eine Filtration der Lösung überflüssig. Die klare Lösung wird mit der vorgeschriebenen Menge Weingeist gemischt. Da das schwefelsaure Kupferoxydammoniak in einer weingeistigen Flüssigkeit nicht löslich ist, so scheidet es sich als Krystallmehl ab. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit etwas verdünntem Weingeist abgewaschen und wiederholt zwischen frischen Lagen Fliesspapier, ohne alle Anwendung von Wärme, durch Drücken schnell abgetrocknet. Je concentrirter die Kupfersalzlösung ist, um so weniger Weingeist braucht man zur Fällung. Man löst desshalb auch 1 Th. des schwefelsauren Kupferoxyds in einer Mischung aus

1 Th. officineller und 1 Th. doppelter Aetzammonflüssigkeit und vermischt die Lösung mit 4 Th. Weingeist. Nach früheren Vorschriften liess man in einem hohen Cylinderglase die ammoniakalische Kupfervitriollösung mit einer Schicht Weingeist übergiessen. Der Weingeist entzieht nach und nach der Lösung Wasser und das Kupfersalz schiesst dann in grossen plattgedrückten prismatischen Krystallen an. Die hierzu nöthige Zeit beträgt 1—2 Wochen. Da dies Präparat gewöhnlich granweise dispensirt wird, so sind die grossen Krystalle nur eine Unbequemlichkeit für den Receptar. Die von den Krystallen abgesonderte weingeistige Flüssigkeit wird den Weingeistresten zugefügt, welche bei Gelegenheit gesammelt werden, um sie durch Destillation zu reinigen. Die Ausbeute an Kupfersalz beträgt fast so viel, als man Kupfervitriol in Arbeit nahm.

Eigenschaften des ammoniakalischen Kupfersulfats.

Das officinelle schwefelsaure Kupferoxydammoniak bildet ein dunkelblaues Krystallpulver von schwachem ammoniakalischem Geruche und ähnlichem, ekelhaft metallischem, ammoniakalischem Geschmacke und alkalischer Reaction. Es ist in 1½ Th. kaltem Wasser löslich, mit vielem Wasser scheidet sich daraus ein Salz von blassblauer Farbe ab, welches etwas weniger Ammon enthält. Längere Zeit der Luft ausgesetzt verwittert es, besonders das grössere Krystalle bildende Präparat, es verliert einen Theil seines Ammon- und Wassergehalts und wird zuletzt zu einem bläulichgrünen Salzpulver, aus schwefelsaurem Ammon und viertelschwefelsaurem Kupferoxyd bestehend. Durch Erhitzen verliert es Ammoniak und Wasser, so dass endlich bei 250° C. schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Ueber die Gruppirung der Bestandtheile in dem ammoniakalischen schwefelsauren Kupferoxyd hat man verschiedene Ansichten. Als schwefelsaures Kupferoxydammoniak ist es eine binäre Verbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit Kupferammoniak, $NH^4O, SO^3 + 2 NH^3, CuO$ oder $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O_2, 6\, NH_3 + H_2O$. Lässt man schwefelsaures Ammon und schwefelsaures Kupferoxyd zusammen krystallisiren, so krystallisirt ein Doppelsalz, das mit dem obigen Präparate nicht zu verwechseln ist.

Aufbewahrung des ammoniakalischen schwefelsauren Kupferoxyds.

Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit an der Luft wird das ammoniakalische schwefelsaure Kupferoxyd in kleinen, mit guten Korkpfropfen dicht verschlossenen Glasflaschen neben anderen Kupferpräparaten aufbewahrt.

Prüfung.

Gesättigt blaue Farbe der Krystalle und eine schnelle und vollständige Auflöslichkeit in 1½ Th. destill. Wasser sind hinreichende Beweise der Güte. Ein Präparat mit kohlensaurem Ammon bereitet ist nicht von krystallinischer Beschaffenheit, braust auch wohl mit Säuren auf. Auf Zusatz von Aetzkali muss sich Aetzammon entwickeln.

Anwendung.

Man giebt dieses Mittel in Pillen und in Auflösung zu 0,01 — 0,03 — 0,05 bei mehreren Nervenkrankheiten, wie Epilepsie, Veitstanz, Asthma, Magenkrampf. Aeusserlich wird es gegen Hornhautflecke, chronische Augenentzündungen, zu Einspritzungen gegen Tripper und Schleimflüsse etc. angewendet. Als stärkste Dosis, welche ohne das obligatorische — ! — nicht überschritten werden darf, giebt die Pharmakopöe 0,1 Gm., auf den Tag 0,4 Gm. an.

Cuprum sulfuricum crudum.

Roher Kupfervitriol. Blauer Vitriol. Blauer Galitzenstein. Vitriŏlum Cupri. *Vitriol bleu. Vitriol de cuivre. Blue vitriol. Blue stone. Morthooth.*

Blaue, rhomboidisch-prismatische Krystalle oder krystallinische, durchscheinende Stücke, löslich in vier Theilen kaltem Wasser oder in zwei Theilen heissem Wasser.

Vom Salmiakgeist werde er mit dunkelblauer Farbe beinahe ganz gelöst.

Man bewahre ihn vorsichtig auf.

Cuprum sulfuricum purum.

Reiner Kupfervitriol. Schwefelsaures Kupferoxyd. Krystallisirtes Kupfersulfat. Cuprum sulfurĭcum purum. *Sulfate de cuivre. Sulphate of copper.*

Durchscheinende, kornblumenblaue, rhomboidische, in trockner Luft langsam verwitternde Krystalle, in drei und einem halben Theile kaltem Wasser, in gleichviel heissem Wasser, nicht aber in Weingeist löslich.

Die wässrige, mit einem reichlichen Ueberschusse Salmiakgeist vermischte Lösung sei von dunkelblauer Farbe. Die wässerige Lösung zuerst mit wenig Schwefelsäure sauer gemacht, dann mit einem Ueberschusse Schwefelwasserstoffwasser versetzt, gebe ein Filtrat, welches beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt.

Man bewahre ihn mit Vorsicht auf.

Geschichtliches.

Der Kupfervitriol war schon den alten Griechen bekannt. In grosser Menge wurde er auf der Insel Cypern gewonnen, weshalb er den Namen „Cyprischer Vitriol" erhalten hat. GALENUS erkannte die Bestandtheile des Kupfervitriols. GLAUBER (1648) kochte zur Darstellung des Kupfervitriols Kupfer in Schwefelsäure.

Gewinnung und Darstellung des Kupfervitriols.

Die Grubenwässer, welche sich da ansammeln, wo Kupferkiese (Schwefelkupfer) der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unterliegen, enthalten Kupfervitriol und werden Cementwässer genannt. Da diese gemeiniglich auch Eisenvitriol enthalten, so wird daraus durch Eindampfen und Krystallisiren nur selten der Kupfervitriol dargestellt. In den Kupfervitriolhütten wird Kupfer zum starken Glühen gebracht, mit Schwefel überstreut, und das dadurch gewonnene Schwefelkupfer oder natürliches Schwefelkupfer durch Röstung oxydirt. Die geröstete Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht. Nach BERARD's Methode wird Kupfer in Blechschnitzeln, als Drehspäne etc. mit Schwefelsäure benetzt, der

Oxydation durch den Sauerstoff der Luft ausgesetzt und das gebildete basische Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Als Nebenprodukt wird ferner der Kupfervitriol beim Affinirungsprozesse des Silbers in grosser Menge gewonnen. In der Nähe von Schwefelsäurefabriken bereitet man ihn durch Auflösen des Kupfers, Kupferhammerschlags, der Kupferabfälle in schwach verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung etc.

Der rohe Kupfervitriol des Handels.

Der käufliche oder rohe Kupfervitriol kommt ziemlich rein, aber auch wieder sehr unrein und verfälscht im Handel vor. Dieses Salz hat nämlich die Eigenschaft, obgleich es krystallisirt 5 Aeq. Krystallwasser enthält, mit den schwefelsauren Salzen des Eisenoxyduls, Zinkoxyds, Nickeloxyduls, der Magnesia zusammen zu krystallisiren und dabei 7 Aeq. Krystallwasser aufzunehmen. Ist dagegen das Kupfersalz den anderen Salzen gegenüber im Ueberschuss in der Lösung, so nehmen diese letzteren, die für sich mit 7 Aeq. Wasser krystallisiren, 5 Aeq. Krystallwasser auf. In dem einen wie in dem anderen Falle krystallisiren also die schwefelsauren Salze des Kupferoxyds, Eisenoxyduls, Zinkoxyds etc. aus der gemeinschaftlichen Lösung in einem isomorphen Zustande. Aus diesem Grunde lässt sich auch nicht ein reines schwefelsaures Kupferoxyd durch Krystallisation aus dem unreinen Salze, welches jene Salze enthält, abscheiden. Das käufliche Salz findet man auch mit schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron verunreinigt. Da es in der Veterinärpraxis als Aetzmittel und auch zu verschiedenen technischen Zwecken häufige Anwendung findet, so hat man auf die erwähnten Verfälschungen, welche mitunter mehr als 1/3 des Gewichtes ausmachen, zu sehen.

Darstellung des reinen Kupfersulfats.

Das reine Kupfersulfat stellt man nach zwei Methoden dar. Die eine besteht in der Lösung von Kupfer in reiner concentrirter Schwefelsäure, von welcher 3 Theile mit 1 Th. Wasser verdünnt sind unter Beihilfe von Wärme, die andere in der Auflösung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Salpetersäure.

In Stelle des reinen Kupfers nimmt man die Kupferblechschnitzel, welche als Abfall von den Kupferschmieden gesammelt werden. Vorzuziehen sind die Kupferspäne der Kupferstecher, welche gemeiniglich zu ihren Arbeiten ein Japanisches Kupfer verwenden.

Wird 1 Aeq. Kupfer (Cu) unter Beihilfe von Wärme der Einwirkung von 2 Aeq. conc. Schwefelsäure (SO^3) ausgesetzt, so oxydirt es sich auf Kosten eines Aeq. Schwefelsäure, welches nach Abgabe von 1 Aeq. Sauerstoff als schweflige Säure (SO^2) gasförmig entweicht. Das Kupferoxyd verbindet sich mit dem zweiten Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd.

Kupfer		Schwefelsäure		Kupfersulfat		Schwefligsäure
Cu	und	$2\,SO^3$	geben	$Cu\,O, SO^3$	und	SO^2

Kupfer		Schwefelsäure		Cuprisulfat		Wasser		Schwefligsäureanhydrid
Cu''	und	$2\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)$	geben	$\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\Big\}O_2$	u.	$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$	und	SO_2

Gleichzeitig bildet sich im Anfange des Processes ein hellbrauner Bodensatz, aus Kupfersulfür oder Halb-Schwefelkupfer (Cu^2S) bestehend, der nach und nach dunkler wird und in Kupfersulfid oder Einfach-Schwefelkupfer (CuS) übergeht. ($2\,Cu$ und $2\,SO^2$ geben CuO, SO^3 und CuS). Die Verdünnung der Schwefelsäure hat den Zweck, die Masse in dem Kolben flüssiger zu machen und Krystallwasser gegenwärtig zu halten. Einen Kolben füllt man zu 1/4 seines Rauminhaltes mit einem Gemisch aus 1 Th. Wasser und 3 Th. conc. Schwefelsäure,

giebt dazu auf einmal 1 Th. Kupferblechschnitzel, stellt den Kolben in ein Sandbad entweder unter einen gutziehenden Schornstein oder ins Freie und erwärmt das Sandbad so lange, als Schwefligsäuregas entweicht. Letzteres ist den Lungen äusserst schädlich, und der Arbeiter hat sich wohl vor demselben zu hüten. Ein allmäliges Eintragen des Kupfers ist, weil man sich dem Kolben öfter nähern muss, ein ganz unverständiges Verfahren.

Weit bequemer ist die zweite Bereitungmethode. Es werden 3 Aeq. Kupfer, 3 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Salpetersäure nebst Wasser der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt, denn $3Cu$ und $3SO^3$ und NO^5 geben $3(CuO, SO^3)$ und NO^2.

Kupfer		Schwefelsäure		Salpetersäure		Cuprisulfat		Wasser		Stickoxyd
$3\,Cu''$	u.	$3\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)$	u.	$2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$	geb.	$3\left(\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2\Big)$	u.	$4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$	u.	$2NO$

Unter Ausscheidung von Stickoxydgas (NO^2), welches sich mit Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure verbindet und in Gestalt rothbrauner Dämpfe entweicht, geht die Bildung des Kupferoxyds schon bei gelinder Wärme vor sich. 10 Th. Kupferschnitzel werden mit 30 Th. destill. Wasser übergossen, dazu ein filtrirtes Gemisch aus 16 Th. Engl. Schwefelsäure und 32 Th. destill. Wasser gegeben und nun in einzelnen Portionen 22 Th. reiner Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. hinzugesetzt. Den Kolben schliesst man mit einem Glastrichter, stellt ihn in ein Sandbad und erwärmt allmälig, zuletzt bis zum Aufkochen. Die Lösung ist fast frei von Salpetersäure und enthält höchstens eine Wenigkeit freier Schwefelsäure. Die heisse Lösung wird filtrirt und einige Tage an einen kalten Ort gestellt. Die Mutterlauge wird auf ein halbes Volum abgedampft und wiederum bei Seite gestellt. Die Krystalle mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden zwischen Fliesspapier von anhängender Feuchtigkeit befreit und alsbald in gut zu verstopfenden Glasgefässen aufbewahrt.

Die Darstellung des Salzes im pharmaceutischen Laboratorium ist bei Verwendung von reiner Schwefelsäure ohne Vortheil. Man kann aber, wie schon erwähnt ist, eine rohe Engl. Schwefelsäure verbrauchen, wenn man sie mit dem Wasser verdünnt und durch Absetzenlassen und Filtriren von einem etwaigen Bleisulfatgehalt befreit. Eine chlorhaltige Salpetersäure muss man meiden, weil die anschiessenden Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt werden müssten. Die zuletzt anschiessenden Krystalle werden als roher Kupfervitriol verbraucht.

Eigenschaften des reinen Kupfersulfats.

Das reine schwefelsaure Kupferoxyd bildet durchscheinende lasurblaue schiefrhombische Krystalle von widrigem metallischem Geschmacke, an der Luft allmälig oberflächlich verwitternd, löslich in 3½ Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Das gepulverte Salz ist blauweiss. Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd besteht aus 1 Aeq. Kupferoxyd, 1 Aeq. Schwefelsäure und 5 Aeq. Krystallwasser. Seine Formel ist $CuO,SO^3 + 5HO$. Durch Erhitzen bis 100° C. verliert dieses Kupfersalz 4 Aeq. Krystallwasser, bei 200° wird es völlig entwässert und bildet ein weisses Pulver, CuO,SO^3, welches begierig Wasser aus der Luft oder anderen Medien (Weingeist) aufnimmt. In gelinder Glühhitze wird es nicht zersetzt, in starker Rothglühhitze entweicht Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt als Rückstand.

Prüfung des Kupfersulfats.

Das käufliche rohe Salz darf kleine Mengen Eisen- und Zinkvitriol enthalten. Behufs Prüfung des reinen Salzes löst man 0,5 Gm. in der 4fachen Menge destill. Wasser unter Erwärmen (die Lösung des reinen Salzes ist klar), setzt

einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure hinzu, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelkupfer vollständig aus und verdampft einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen. Es darf kein Rückstand hinterbleiben. Ein solcher kann aus Eisen-, Zink-, Kali-, Natron-, Magnesia-, Kalksalz bestehen. Zur etwaigen näheren Prüfung wird das Filtrat mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit Schwefelammonium gefällt. Eisen fällt als schwarzes Schwefeleisen, Zink als weisses Schwefelzink. (Der Niederschlag, wenn er beide Schwefelmetalle enthält, abgesondert und in Salpetersäure gelöst, dann mit Ammon im starken Ueberschuss versetzt lässt braunes Eisenoxyd fallen. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei Gegenwart von Zink mit Schwefelammonium Schwefelzink). Jene Flüssigkeit, aus welcher mit Schwefelammonium Eisen und Zink zusammen gefällt war, enthält die Erden und Alkalien.

Anwendung des Kupfersulfats.

Die auflöslichen Kupfersalze wirken auf die Schleimhäute adstringirend und fällen die Schleimstoffe, sie coaguliren das Eiweiss des Blutes und der thierischen Säfte. Daher wirkt das Kupfersalz adstringirend, blutstillend und ätzend. Innerlich genommen wirken sie brechenerregend und nervenumstimmend. In starken Gaben wirken sie giftig und selbst tödtlich. Gegenmittel sind Eiweiss, Schwefeleisen, Blutlaugensalz. Man giebt das schwefelsaure Kupferoxyd zu 0,004—0,025 bei passiven Blutungen, Epilepsie, Veitstanz und anderen Nervenleiden, als Brechmittel zu 0,03—0,1 Gm. Die Pharmakopöe giebt als stärkste Gabe 0,1, auf den Tag 0,4 an. Aeusserlich wird es als Aetz- und blutstillendes Mittel, besonders von dem gemeinen Mann zum Aetzen des sogenannten wilden Fleisches gebraucht. Im Handverkauf ist es mit Vorsicht abzugeben. Der Verkauf an Landwirthe, welche in der Lösung des rohen Salzes die Saatkörner (zur Verhütung des Getreiderostes) einweichen, unterliegt keinem Bedenken.

Decocta.

Abkochungen. *Decoctions.*

Abkochungen (einfache), zu welchen die zu verwendende Menge Substanz nicht vorgeschrieben ist, werden in der Weise bereitet, dass man aus einem (1) Theile der Substanz zehn (10) Theile Colatur gewinnt. Zur Bereitung von zehn (10) Theilen Colatur einer concentrirten Abkochung verwendet man einen u. einen halben (1½) Theil der Substanz, und zur Bereitung von zehn (10) Theilen Colatur einer höchst concentrirten Abkochung werden zwei (2) Theile der Substanz genommen.

Die Mengen starkwirkender Substanzen hat der Arzt stets anzugeben.

Die Substanz, aus welcher die Abkochung bereitet wird, übergiesst man in einem passenden Gefässe mit kaltem Wasser und hält sie eine halbe Stunde hindurch im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren, alsdann seiht man die noch warme Flüssigkeit unter Auspressen durch.

Ueber die Bereitung der Salepabkochung vergleiche man unter Salepschleim (Mucilago Salep).

Eine Besprechung verdient der Satz: Die Mengen starkwirkender Substanzen hat der Arzt stets anzugeben. Es sind Fälle möglich, wo der Arzt dies vergisst. Zu den starkwirkenden Medicamenten gehören diejenigen, welche die Tabula C umfasst und dann noch *Herba Nicotianae.* Gerade mit dieser Substanz, welche als Abkochung zum Klystir verwendet wurde und von welcher der Arzt die Quantität nicht vorgeschrieben hatte, geschah eine Vergiftung.

Früher, wo noch das Unzengewicht im Gebrauch war, galt das Verhältniss der Substanz zur Colatur wie 1 : 8 für das einfache Decoct.

Decoctum Sarsaparillae compositum fortius.

Stärkeres Zittmann'sches Decoct. *Tisane (décocté) forte de Zittmann.*

Nimm: Zerschnittene Sarsaparillwurzel hundert (100) Theile. Giesse auf zweitausend sechshundert (2600) Theile gemeines Wasser und digerire vierundzwanzig Stunden hindurch. Alsdann lasse sie, nachdem gepulverter Zucker, gepulverter Alaun, von jedem sechs (6) Theile, hinzugegeben sind, drei Stunden im Dampfbade bei bedecktem Gefässe und unter öfterem Umrühren stehen. Gegen das Ende der Kochung setze hinzu Anis, Fenchelsamen, beide zerstossen, je vier (4) Theile, zerschnittene Sennesblätter vierundzwanzig Theile, zerschnittenes Spanisches Süssholz zwölf (12) Theile. Unter Ausdrücken seihe durch. Die einige Zeit hindurch bei Seite gestellte und klar abgegossene Colatur soll zweitausend fünfhundert (2500) Theile betragen.

Wenn nicht anderes vorgeschrieben ist, so theile man die Colatur von zweitausend fünfhundert (2500) Grammen in acht (8) Theile.

NB. Wenn Decoctum Zittmanni vorgeschrieben ist, so ist es in gleicher Weise zu bereiten, nur setze man dem Zucker und Alaun Quecksilberchlorür vier (4) Theile, Zinnober einen (1) Theil, in ein leinenes Säckchen eingeschlossen, zu.

Decoctum Sarsaparillae compositum mitius.

Milderes Zittmann'sches Decoct. *Tisane (décocté) faible de Zittmann.*

Nimm: Die rückständigen Species aus dem stärkeren Decocte und zerschnittene Sarsaparillwurzel fünfzig (50) Theile. Darauf giesse man zweitausend sechshundert (2600) Theile gemeines Wasser und stelle drei Stunden lang in das Dampfbad bei zugedecktem Gefäss und unter öfterem Umrühren. Gegen das Ende der Kochung setze hinzu Citronenschale, Zimmtkassie, kleinen Kardamom, Spanisches Süssholz, sämmtlich zerkleinert, je drei (3) Theile. Unter Ausdrücken seihe durch. Die einige Zeit hindurch bei

Seite gestellte und klar abgegossene Colatur soll zweitausend fünfhundert (2500) Theile betragen.

Wenn nicht anderes vorgeschrieben ist, so theile man die Colatur von zweitausend fünfhundert (2500) Grammen in acht (8) Theile.

JOH. FRIEDRICH ZITTMANN war in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts Leibarzt des Sächsischen Kurfürsten und Polnischen Königs. Er scheint der Urheber der ZITTMANN'schen Decocte gewesen zu sein.

Den Streitpunkt, ob in dem ZITTMANN'schen Decoct Quecksilber enthalten sei oder nicht, beseitigt die Pharmakopöe dadurch, dass sie ein *Decoctum Zittmanni* unterscheidet und dem *Decoctum Sarsaparillae* weder Kalomel noch Zinnober zusetzen lässt. Es ist erklärlich, dass der Gehalt des Decocts an Quecksilber sehr davon abhängig ist, ob zu dem *sacculus* eine sehr dicht oder locker gewebte Leinwand oder als Kochgefäss ein kupfernes, verzinntes oder porcellanenes (irdenes oder gläsernes) Gefäss genommen wird. Das ursprüngliche Recept liess die Abkochung in einem kupfernen Gefäss vornehmen. Unter Umständen fand man dann Spuren Kupfer und Quecksilber in dem colirten Decoct. Aus den Vorschriften, welche die Pharmakopöe giebt, ist die Art des Kochgefässes nicht herauszulesen. Es ist mehr denn wahrscheinlich, dass die Verfasser hier kein metallenes Gefäss im Sinne hatten.

Decoctum fortius auf folgende Quantitäten der Colatur nach Grammengewicht berechnet.

Substanzen	Colatur 250,0	300,0	Colatur 400,0	500,0	Colatur 312,5	625,0	Colatur 937,5	1250,0
Rad. Sarsap.	10,0	12,0	16,0	20,0	12,5	25,0	37,5	50,0
Aqua	260,0	312,0	416,0	520,0	325,0	650,0	975,0	1300,0
Saccharum	0,6	0,72	0,86	1,2	0,75	1,5	2,25	3,0
Alumen	0,6	0,72	0,86	1,2	0,75	1,5	2,25	3,0
Fruct. Anisi	0,4	0,48	0,64	0,8	0,5	1,0	1,5	2,0
Fruct. Foenic.	0,4	0,48	0,64	0,8	0,5	1,0	1,5	2,0
Fol. Sennae	2,4	2,88	3,84	4,8	3,0	6,0	9,0	12,0
Rad. Liquir.	1,2	1,44	1,92	2,4	1,5	3,0	4,5	6,0
Decoct. Zittmanni								
Calomel.	0,4	0,48	0,64	0,8	0,5	1,0	1,5	2,0
Cinnab. praep.	0,1	0,12	0,16	0,2	0,125	0,25	0,37	0,5

Decoctum mitius auf folgende Quantitäten der Colatur nach Grammengewicht berechnet.

Substanzen	Colatur 250,0	300,0	Colatur 400,0	500,0	Colatur 312,5	625,0	Colatur 937,5	1250,0
Rad. Sarsap.	5,0	6,0	8,0	10,0	6,25	12,5	18,75	25,0
Aqua	260,0	312,0	416,0	520,0	325,0	650,0	975,0	1300,0
Cort. Fr. Citri	0,3	0,36	0,42	0,6	0,37	0,75	1,12	1,5
Cort. Cinn. Cass.	0,3	0,36	0,42	0,6	0,37	0,75	1,12	1,5
Fruct. Cardam.	0,3	0,36	0,42	0,6	0,37	0,75	1,12	1,5
Rad. Liquirit.	0,3	0,36	0,42	0,6	0,37	0,75	1,12	1,5

Dextrinum.

Dextrin. Stärkegummi. Dextrīnum. Dextrīna. *Dextrine.*

Nimm: Kartoffelstärke hundertundfünfzig (150) Theile, kaltes destillirtes Wasser siebenhundert und fünfzig (750) Theile, krystallisirte Oxalsäure vier (4) Theile. Nach sorgfältiger Mischung erwärme man sie im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe und unter öfterem Umrühren so lange, als durch Jodlösung unverändertes Stärkemehl angezeigt wird. Alsdann füge man so viel präcipitirte kohlensaure Kalkerde hinzu, dass die Säure neutralisirt werde. Hierauf stelle man zwei Tage hindurch an einem kalten Orte bei Seite, filtrire und dampfe die klare Flüssigkeit im Dampfbade so weit ab, bis die Masse nicht mehr den Fingern anhängt. Diese Masse werde zu Fäden ausgezogen bei gelinder Wärme getrocknet.

Es sei trocken, geruchlos, leicht zerreiblich, dem Arabischen Gummi ähnlich, in einem gleichen Gewichte Wasser völlig löslich, und diese Lösung lasse mit einer doppelten Menge Weingeist gemischt einen reichlichen Niederschlag fallen. In Wasser gelöst darf es sich auf Zusatz von wenig Jodtinktur nicht blau färben.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Geschichtliches.

Unter Dextrin versteht man stets Stärkemehldextrin, ein Umwandlungsproduct aus dem Stärkemehl. CAVENTOU fand bei der Behandlung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure nach dem von KIRCHHOFF 1811 ermittelten Verfahren der Stärkezuckererzeugung, dass sich hierbei ausser Zucker auch eine gummiartige Substanz bilde. VAUQUELIN und BOUILLON-LAGRANGE beobachteten, dass sich geröstetes Stärkemehl in Wasser mehr oder weniger auflöslich zeige und die wässrige Auflösung beim Verdunsten eine dem Arabischen Gummi ähnliche Substanz hinterlasse. DOEBEREINER fand, dass die geringere oder grössere Auflöslichkeit der Stärke von dem Temperaturmaasse der Röstung abhänge. BIOT und PERSOZ, zweien Französischen Chemikern, kommt das Verdienst zu, die Entdecker des Dextrins zu sein (1832). In einer Arbeit: Ueber die Veränderungen, welche Stärkemehl bei allmälig vermehrter Temperaturerhöhung durch Schwefelsäure enthaltendes Wasser erleidet, veröffentlichten sie die Resultate aus ihren Experimenten. Durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärkemehl wird dieses zuerst in Stärkegummi und dann in Zucker umgewandelt. Das Stärkegummi hat wie der Zucker die Eigenschaft, das Licht zu polarisiren, aber mit dem Unterschiede, dass die Farbennuancen, welche bei dem Zucker durch Drehung der Polarisationsebene nach links hervortreten, bei dem Stärkegummi durch Drehung nach rechts erzeugt werden oder mit anderen Worten, dass eine Lösung des Stärkegummis die Ebene eines polarisirten Lichtstrahls nach rechts ablenkt. Dieser Eigenschaft wegen erhielt der Stärkegummi den Namen Dextrin. Anfangs glaubte man, dass das Dextrin in den Stärkemehlkörnchen vorgebildet sei und durch die Röstung oder verdünnte Säuren von der einschliessenden Hülle befreit werde. Nachdem PERSOZ, PAYEN, FRITSCHE, SCHLEIDEN, v. MOHL u. A. mit aller Bestimmtheit nachgewiesen hatten, dass das Stärkemehlkörnchen durch seine ganze Masse eine

gleichartige Substanz sei, die äusseren und innersten Schichtungen des Stärkemehlkörnchens aus derselben Masse bestehen, die inneren Schichten oft nur wasserreicher seien, lag die Erklärung der Dextrinbildung nahe und wurde das Dextrin als ein Umwandelungsproduct der Stärkemehlsubstanz betrachtet.

BIOT und PERSOZ wendeten zur Dextrinbildung statt Schwefelsäure Salpetersäure und Salzsäure, COUVERCHEL Weinsäure, JACQUELAIN Oxalsäure, PAYEN und PERSOZ Diastase, jenen Stoff, welcher sich beim Keimen (Malzen) des Gerstensamens bildet, an. Die Bildung des Dextrins aus Stärkemehl erreichten SAUSSURE durch längere Einwirkung der Luft und CORVISART und ST. VICTOR durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Stärkekleister, MIALHE und LASSAIGNE durch Einwirkung des Speichels, PAYEN durch Digestion in verdünnter Aetzalkalilauge. Die Darstellung eines reinen Dextrins für pharmaceutische und medicinische Zwecke mittelst der JACQUELAIN'schen Methode erforschte Apotheker FICINUS im Jahre 1871.

Vorkommen des Dextrins.

Dextrin ist ein nicht seltener Bestandtheil der Pflanzensäfte und meistentheils die Substanz, welche man in den chemischen Pflanzenanalysen als gummöse Substanz bezeichnet findet. Nach SCHLEIDEN wäre es sogar ein bildungsfähiger Bestandtheil, da es in allen den Theilen der Pflanze vorwiegt, in denen Zellenbildung stattfindet. FUERSTENBERG fand es (1843) in den Getreidesamen, OUDEMANS zu 4,5 Proc. im lufttrockenen Weizen, zu 5,52 Proc. in der Weizenkleie, zu 7,79 Proc. in der Roggenkleie, STEIN zu 6,5 Proc. in der Gerste, zu 8,23 Proc. im Darrmalz, ALBINI bis zu 23 Proc. in den echten Kastanien. Auch im Thierreich wird Dextrin angetroffen und besonders bei den Thieren, deren Nahrung aus stärkemehlhaltigen Substanzen besteht. SANSON und BERNARD wiesen es im Blute und in den Muskeln, in der Milz und in der Leber nach. Dextrin ist endlich ein Bestandtheil des Brodes und in der Rinde desselben in grösster Menge vorhanden.

Handelssorten und Darstellung des Dextrins im Grossen.

Dextrin kommt unter verschiedenen Namen und von verschiedener Güte im Handel vor. Leiocom, Leiogomme, Röstgummi, ist das durch Röstung aus der Kartoffelstärke gewonnene Dextrin. Es ist in Sorten, nach den Nummern 3, 2, 1 mehr oder weniger bräunlich oder braungrau, von widrigem Geschmack und mit anhängendem Geruch der geschehenen Röstung. Es löst sich meist trübe und schmutzig in Wasser auf. Gomme d'Alsace ist ein ähnliches Dextrin, aber kaum bräunlich gefärbt oder weiss. Gommeline ist weiss und ohne Geruch und das Product aus der Einwirkung der Salzsäure auf Stärkemehl. Es hat gewöhnlich den Fehler, sich nicht vollständig in Wasser zu lösen. Diese Sorte ist als das reinere Dextrin des Handels anzusehen und behauptet daher auch einen guten Preis. Etwas geringer im Werthe ist das Dampf-Dextrin. Sogenanntes Gummisurrogat ist Dextrin aus Weizenmehl. Alle diese Sorten Dextrin können nicht als Arzneisubstanz oder als Vehikel für Arzneisubstanzen zum innerlichen Gebrauch verwendet werden. Theils sind sie nicht rein, oft Schmutz und Staub enthaltend, oder sie enthalten Säurereste, Alaun, Kalk, mehr oder weniger lösliche Stärke oder noch unverändertes Stärkemehl, oder sie haben einen Geruch.

Das Dextrin des Handels wird nur aus Kartoffelstärkemehl bereitet, theils weil dieses den geringsten Preis hat, theils seine Umsetzung in Dextrin eine leichtere ist. Zur Darstellung des Leiocoms bedient man sich viereckiger gemauerter Oefen mit zwei inneren Verticalwänden, welche wiederum als Stützen für eiserne Horden dienen, so dass in drei Abtheilungen 24 Hordenlagen untergebracht sind. Die Horden dienen als Unterlage für niedrige, breite, gewöhn-

lich auf 4 Rädern laufende Kästen, in welchen die Stärke in einer 3—4 Centim. dicken Schicht ausgebreitet ist. Den Ofen umlaufen in der Art Luftzüge, dass die Erwärmung des Ofens durch eine Luftheizung geschieht und auch die erwärmte Luft zuletzt durch den Ofen selbst steigt. Die Temperatur der Luft wird bis auf 210° gesteigert und die Dörrung so lange fortgesetzt, bis die Stärke anfängt sich zu bräunen und sie sich in Wasser löslich erweist. Die Kästen werden dann herausgenommen und durch andere mit Stärke beschickte Kästen ersetzt. Die aus dem Röstofen austretende heisse Luft wird noch anderweitig ausgenutzt, wie zum Heizen von Trockenstuben, Arbeitsräumen etc.

Zur Darstellung eines weissen pulvrigen Dextrins werden 1000 Kilogr. trockene Stärke mit 300 Kilogr. Wasser, welchem 2 Kilogr. doppeltes Scheidewasser zugesetzt sind, gemischt und dann an der Luft ausgetrocknet. Ist die Austrocknung genügend vorgeschritten, verwandelt man die Massen durch Walzen in Pulver und setzt dieses in 4 Centim. dicker Schicht in weissblechenen oder mit Zinn ausgeschlagenen flachen Schiebekästen in einen Ofen, wie er vorhin beschrieben ist, und erhitzt mit heisser Luft bis auf 120°, so dass im Verlauf von circa 2 Stunden die Dextrinbildung vollendet ist. Ein noch schöneres Produkt wird gewonnen, wenn man statt des oben erwähnten Gemisches aus Wasser und Salpetersäure ein Gemisch aus 250 Kilogr. Wasser und 2 Kilogr. Salzsäure verwendet. Dieses Gemisch wird aber nicht an der Luft, sondern in einer Wärme von 55—60° ausgetrocknet und dann gepulvert in dem Röstofen bis auf 120° erhitzt. Nach St. Etienne wird das Gemisch aus Stärke, Wasser und Salzsäure in einer dem Wasserkochpunkte nahe liegenden Temperatur ausgetrocknet, gepulvert, durch Drahtsiebe geschlagen und dann der Einwirkung des heissen Wasserdampfes ausgesetzt. Hierbei findet ein Zusammenballen statt und das Produkt hat dann nach der Austrocknung das Aussehen des Arabischen Gummis.

Payen und Persoz lassen Behufs Darstellung des Dextrins unter Beihilfe von Diastase 10 Malzschrot mit 400 Th. lauwarmem Wasser übergiessen, bis auf 60° erwärmen, dann 100 Th. Stärkemehl dazu setzen und das Gemisch unter Umrühren so lange einer Wärme von 65—75° aussetzen, bis es klar und dünnflüssig geworden ist. Nachdem das Gemisch bis fast zum Wasserkochpunkt erhitzt ist, wird es filtrirt, unter Abschäumen bei einer Temperatur bis zu 110° zu einer syrupdicken Masse eingedampft und dann in entsprechend dicken Schichten in der Trockenstube ausgetrocknet.

Darstellung des officinellen Dextrins.

Die Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin geht nicht direct vor sich, vielmehr findet zuerst eine Umwandlung in lösliches Stärkemehl statt und dieses geht dann in Dextrin über. Ehe die Dextrinbildung vollendet ist, beginnt auch schon die Bildung von Stärkezucker. Daher wird das in irgend einer Weise bereitete Dextrin nie ganz frei von Stärkezucker sein. Die Stärke wird durch Jodlösung blau, die lösliche Stärke durch Jodlösung violett gefärbt. Dextrin und Stärkezucker verändern die Farbe der Jodlösung nicht, Stärkezucker reducirt selbst in verdünnter Lösung alkalische Kupferlösung.

Die Pharmakopöe bedient sich zur Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin der Oxalsäure und der mehrtägigen Beihilfe der Temperatur des kochenden Wassers. Wie Jacquelain gezeigt hat, werden 1000 Th. Stärkemehl, gemischt mit 1000 Th. Wasser, welches 5 Th. Oxalsäure enthält, bei Einwirkung einer Temperatur von 130° in Zeit einer Stunde in Dextrin umgewandelt.

Dieser Thatsache schliesst sich die Vorschrift der Pharmakopöe wenig an, doch ergiebt sich, dass die Pharmakopöe eine überflüssige Menge Oxalsäure

verwenden lässt. Wenn nach JACQUELAIN 5 Th. Säure auf 1000 Th. Stärke ausreichen, müssten nach der Pharmakopöe auf 1000 Th. Stärke 26⅔ Th. Oxalsäure verwendet werden. Die Säure ist hier nur Contactsubstanz, und erleidet nicht die geringste Veränderung, ihre Menge kann daher bedeutend vermindert werden, ohne dass dadurch die Dextrinbildung verlangsamt wird. Eine bequeme Menge sind 10 Th. Oxalsäure auf 1000 Th. Stärke oder 1,5 Th. Säure auf 150 Th. Stärke. Die Darstellung nach JACQUELAIN's Angabe ist nur für kleine Mengen Dextrin berechnet und auch für ein pharmaceutisches Laboratorium nicht geeignet, denn sie erfordert ein Oelbad und ein eisernes, innen emaillirtes, luftdicht verschliessbares Gefäss nach Art der PAPIN'schen Töpfe, welches einen starken Druck aushält. Beide Vorrichtungen sind im pharmaceutischen Laboratorium nicht vorhanden. Die Sättigung der Säure muss ferner in der kochend heissen Dextrinlösung geschehen, um die frei werdende Kohlensäure sofort auszutreiben und sie zu verhindern, etwa überschüssig zugesetztes Kalkcarbonat zu lösen. Behufs der Filtration ist zur Erleichterung derselben die Flüssigkeit mit etwas mehr Wasser zu verdünnen.

Die Vorschrift ist aus praktischen Gründen wie folgt abzuändern. Nimm 100 Th. Kartoffelstärke, 1 Th. Oxalsäure und 600 Th. destill. Wasser, gebe sie in ein porcellanenes Gefäss, bedecke dieses mit einem passenden Deckel und erhitze im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren, bis eine dickliche gleichmässige Masse entstanden ist. Das bedeckte Gefäss lässt man nun so lange (mehrere Tage) in der Wärme des Wasserbades, bis Jodlösung aufhört, eine Stärkereaktion zu geben. (Zur Ausführung dieser Prüfung nimmt man ein Paar Tropfen der Flüssigkeit aus dem Gefäss, lässt sie in einen Reagircylinder fallen, in welchem sich ein Tropfen Jodtinktur mit verdünntem Weingeist verdünnt oder besser ein Tropfen der unterder Ueberschrift „Reagentien" angegebenen Jodlösung, verdünnt mit einigen CC. Wasser, befindet). Hierauf verdünnt man mit 300 Th. heissem Wasser, setzt allmälich der kochend heissen Mischung 1 Th. des officinellen präcipitirten Kalkcarbonats hinzu, erhitzt noch eine Stunde im Wasserbade (um etwa entstandenes Kalkbicarbonat zu zersetzen), setzt dann einen Tag bei Seite und filtrirt etc. Beim Erhitzen der Mischung aus Stärke, Wasser und Oxalsäure in dem angegebenen Verhältniss entsteht bei einer Wärme von 50—60° eine dicke, kaum fliessende Masse, welche jedoch schon bei 80° anfängt dünnflüssiger zu werden und nach einiger Zeit bei einer Temperatur von circa 95° völlig dünnflüssig ist. Würde man nun die Flüssigkeit über freiem Feuer bis zum Aufkochen erhitzen, und fünf Stunden in dieser Temperatur erhalten, so wäre die Dextrinbildung auch vollendet. Diese Operation hat aber manche Schattenseite, denn während dieser Zeit müsste ununterbrochen und hastig agitirt werden, da eine schnelle Vertheilung der Wärme durch das Volum der Flüssigkeit nicht stattfindet und leicht ein Anbrennen an irgend einer Stelle der Gefässwandung eintritt. Durch eine mehrtägige Erhitzung im Wasserbade erreicht man dasselbe Resultat und mit grosser Sicherheit, während welcher Zeit man nur zuweilen und selten umzurühren nöthig hat. Die filtrirte und im Wasserbade bis fast zu einer plastischen Masse abgedampfte Dextrinlösung wird zu dünnen Schichten und Fäden ausgezogen und auf porcellanenen Tellern im Trockenschranke vollständig ausgetrocknet. Da es nur als Pulver verwendet wird, so ist es auffallend, dass die Vorschrift die Verwandlung des ausgetrockneten Dextrins in Pulver nicht erwähnt. Wegen Nichterwähnung dieses Umstandes, welche wohl als eine absichtslose angesehen werden kann, wird der Apotheker genöthigt, zwei Standgefässe, für das gepul-

verte uud das nicht gepulverte Dextrin, zu halten, und zwar das erstere zur Parade für den alle drei Jahre eintretenden Revisionsmoment.

Das nach der Vorschrift der Pharmakopöe gewonnene Dextrin wird als ein reines angesehen, es enthält aber stets etwas (1,5—2 Proc.) Stärkezucker und zwar je mehr, je länger die Erhitzung im Wasserbade stattfand. Für pharmaceutische und therapeutische Zwecke ist dieser Gehalt gegenstandslos. Wollte man das Dextrin davon möglichst befreien, so darf man nur das in ein feines Pulver verwandelte Dextrin einige Male mit heissem 90procentigen Weingeist, welcher den Stärkezucker löst, auswaschen.

Vor mehreren Jahren wurde von HAGER ein Verfahren angegeben, aus dem käuflichen Dextrin ein reines Dextrin darzustellen, und zwar wurde aus einer colirten und concentrirten wässrigen Lösung des käuflichen Dextrins durch Weingeist das Dextrin ausgefällt. Allerdings war das auf diese Weise gewonnene Dextrin immer reiner als dasjenige, welches zur Reinigung verwendet wurde, dennoch war es noch unrein und enthielt nicht nur lösliche Stärke, sondern auch verschiedene Verunreinigungen, herrührend aus verschiedenen Zusätzen, welche die Dextrinfabrikanten bei der Bereitung gewöhnlich machen und als besondere Geheimnisse conserviren. Da dieses Reinigungsverfahren einerseits kein reines, andererseits ein um ein Vielfaches theureres Präparat liefert, so ist es der Vergessenheit verfallen. Hier fand es Erwähnung, um vor seiner Anwendung zu warnen. Eben so wenig liefert das Dextrin des Handels auf dialytischem Wege ein reines Dextrin.

Eigenschaften des officinellen Dextrins.

Das officinelle Dextrin bildet fast farblose, geruchlose, schwach fade schmeckende, trockene und leicht zerreibliche, dem Gummi Arabicum ähnliche Massen und Stücke, welche sich mit einem gleichen Gewicht Wasser zu einem dicklichen Schleime lösen.

Das spec. Gew. ist = 1,5. Beim Erhitzen färbt es sich gelb bis braun, schmilzt bei 230°, bläht sich dann auf und verbrennt ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

Das reine Dextrin gehört zu den Körpern, welche als Kohlehydrate unterschieden werden, also bei gleichem oder verschiedenem Kohlenstoffgehalt Wasserstoff und Sauerstoff in dem Mengenverhältniss enthalten, in welchem diese Wasser bilden. Die Formel des Dextrins ist $C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C_6H_{10}O_5$. Dextrin entsteht aus dem Stärkemehl ($C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C_6H_{10}O_5$) durch Einwirkung einer Temperatur, welche über dem Kochpunkt des Wassers liegt, ferner durch Einwirkung verdünnter Säuren, Chlorzink und saurer Salze, Diastase etc. Die Säuren erleiden dabei keine Veränderung. Das Stärkemehl geht hierbei zuerst in lösliche Stärke, diese dann in Dextrin über. Aus der Cellulose (Pflanzenfaser, $C^{12}H^{10}O^{10}$) entsteht durch Einwirkung von Säuren Dextrin, jedoch sind Stärkemehl-Dextrin und Cellulose-Dextrin nicht identische Körper. Reines Stärkemehl-Dextrin löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und bildet damit einen klaren farblosen Schleim. Diese Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, daher der Name Dextrin (*dexter*, rechts). In Weingeist ist es unlöslich, in verdünntem Weingeist mehr oder weniger löslich. Die Dextrinlösung wird durch Jodlösung nicht gefärbt, sie reducirt auch in der Kälte kalische Kupferlösung nicht, jedoch bis auf 85° erwärmt scheidet sie rothes Kupferoxydul daraus ab. Eine Dextrinlösung wird durch Oxalsäurelösung nicht getrübt, auch weder durch Bleiacetat noch durch Bleisubacetat gefällt. Jenes Verhalten gegen Kupferlösung, Oxalsäure und Bleisubacetat unterscheidet Dextrin vom Gummi Arabicum. Wird Dextrinlösung mit Bleiacetatlösung und dann mit Aetzammon bis zur Neutralisation versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher auf 1 Aeq.

Dextrin 1—2 Aeq. Bleioxyd enthält. Dextrin wird von conc. Schwefelsäure geschwärzt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure nimmt das Dextrin die Elemente des Wassers auf und geht in Stärkezucker, Traubenzucker oder Glykose über.

$$C^{12}H^{10}O^{10} \text{ und } 2\,HO \text{ liefern } C^{12}H^{12}O^{12}$$

oder

$$\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5} \text{ und } \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \text{ liefern } \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Kochende Salpetersäure setzt Dextrin in Oxalsäure um. Wird die conc. Dextrinlösung in ein 10faches Volum einer Mischung aus gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure eingetragen, so scheidet sich ein zäher Niederschlag, Binitrodextrin ($C_6H_8[NO_2]_2O_5$) ab.

Prüfung des officinellen Dextrins.

Dextrin muss mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagirende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, weder durch Ammonoxalat noch durch Kalkwasser getrübt werden und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muss es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, Ammonoxalat Kalkerde oder ein Kalksalz, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi Arabicum oder Pflanzenschleim an.

Anwendung.

Dextrin belebt und unterstützt die Ernährung, befördert die Absonderung des Verdauungssaftes und die Verdauung. Hierbei erfährt es die Umwandlung in Zucker und geht theilweise unverändert in das Blut über, so dass es selbst in den Lungen nachweisbar ist. Auf dieser peptischen Wirkung des Dextrins beruht zum Theil die Wirkung des Malzextracts. Man giebt das Dextrin bei Dyspepsie zu 1,0 — 2,0 — 3,0 Gm. einige Male täglich in Zuckerwasser gelöst oder in Verbindung mit etwas Natronbicarbonat und Kochsalz.

In der Pharmacie dient das Dextrin als nicht hygroskopisches Vehikel eingetrockneter Extrakte, auch als Constituens in Pillen und Tabletten. Im pharmaceutischen Laboratorium macht man mit seiner Lösung aus Leinmehl oder Talkpulver Kitte für Destillations- und Gasentwickelungsapparate.

Die Chirurgie macht vom Dextrin ebenfalls Gebrauch, jedoch genügt derselben eine gute käufliche Dextrinsorte, von welcher das Kilogm. 0,8—1,0 Mark kostet. Statt der SEUTIN'schen oder LARREY'schen Kleisterverbände bei Fracturen und Ekzemen hat VELPEAU Dextrinverbände eingeführt. Diese werden in folgender Weise bereitet: 100 Gm. Dextrinpulver (oder 75 CC.) werden in 50 CC. gewöhnlichem Branntwein (oder einer Mischung aus 34 CC. Wasser und 16 CC. 90proc. Weingeist) nach Umständen in einem Gemisch aus 45 CC. Branntwein und 5 CC. Kampferspiritus zertheilt, was durch Umrühren leicht geschehen ist. Dann setzt man 40 CC. heisses Wasser hinzu und rührt anhaltend um. In einigen Minuten entsteht eine mucilaginöse Flüssigkeit, welche auf Leinwand- oder Shirtingstreifen kaum Messerrücken dick aufgestrichen wird. Zu einem Schlüsselbeinbruch werden 400, zu einem Schenkelbruch 300, zu einem Beinbruch 200, zu einem Bruch des Vorderarmes 150 Gm. Dextrin erforderlich sein. Die Abweichung des Verbandes geschieht mit warmem Wasser.

In der gewerblichen Technik findet das Dextrin eine enorme Verwendung, wie zu Zeugappreturen, zum Verdicken der Beizen und Farben in der Zeugdruckerei und Zeugfärberei, bei der Fabrikation des Papiers für Pastell- und Gouachemalerei,

der Tapeten, des Filzes, der Buchdruck-Walzen, der autographischen Tinten, des autographischen Papiers und der Stempelfarben, des sogenannten haltbaren flüssigen Leims etc.

Elaeosacchara.

Oelzucker. Aethereoleosacchărum.

Nimm: Weissesten gepulverten Zucker zwei (2) Gramm und irgend ein ätherisches Oel einen (1) Tropfen, welche gemischt werden.

Unter *elaeosacchărum* versteht man eine pulvrige Mischung aus Zucker und flüchtigem Oel. Früher wurde auf 1 Scrupel (1,25 Gm.) Zucker ein Tropfen flüchtiges Oel genommen, unsere Pharmakopöe hat dieses Verhältniss abgeändert und auf je 2,0 Gm. Zucker einen Tropfen (circa 0,03 Gm.) Oel vorgeschrieben.

Die Darstellung des Oelzuckers geschieht stets durch Mischung und Reiben mittelst Pistills im Porcellanmörser. Behufs Darstellung grösserer Mengen Oelzuckers wird ein geringes Quantum des gepulverten Zuckers in einen Pulvermörser gethan, darauf das ätherische Oel getröpfelt, auf dieses wieder eine Schicht Zucker geschüttet und dann mit dem Pistill das Ganze innig gemischt. Hierauf erfolgt dann erst der Zusatz der übrigen Menge Zucker. Auf diese Weise wird das Oel in ausserordentlich kleine Partikel zertheilt. Ist ein ätherisches Oel unter eine wässrige Flüssigkeit (Mixtur) zu mischen, so ist es daher die beste Methode, dasselbe zuvor mit Zucker durch Reiben im Mörser innig zu vereinigen.

Hat man eine Oelzuckerquantität bis zu 1,0 Gm. zu mischen, so pflegt man die Flasche mit dem ätherischen Oele umzuschütteln und mit dem Pfropfen die Reibfläche des Pistills zu betupfen, so dass an dieser ungefähr ein sehr kleiner oder halber Tropfen hängen bleibt.

Noch giebt es einige gebräuchliche Oelzucker, welche nach der von der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift nicht dargestellt werden können. Solche *elaeosacchara* sind:

Elaeosaccharum Citri cortĭcis s. flavedĭnis, *Elaeosaccharum Aurantii corticis s. flavedinis* und *Elaeosaccharum Vanillae.* Die ersten beiden bereitet man in der Weise, dass man mit einem Stück Zucker die Schale einer frischen Citrone (*Fructus Citri*) oder einer frischen Pomeranze (*Fructus Aurantii*) bereibt, bis der Zucker eine genügende Menge flüchtigen Oels aufgesogen hat oder seine äussere bis zu 2^{mm} dicke Schicht gelb gefärbt erscheint. Man schabt dann mittelst eines Messers den gefärbten Theil des Zuckers ab. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das vorgeschriebene Quantum Oelzucker gesammelt ist. In einem lauwarmen Porcellanmörser zerreibt man diese zu Pulver. *Elaeosaccharum Vanillae* hat unsere Pharmakopöe unter dem Namen *Vanilla saccharāta* aufgenommen und eine Vorschrift zur Darstellung gegeben.

Die Oelzucker werden stets *ex tempore* gemischt und nur sehr gangbare, wie *Elaeosaccharum Foeniculi*, *Anisi*, *Menthae piperītae*, *Citri*, lassen sich höchstens eine Woche hindurch in gut verstopftem Glase und vor Licht geschützt aufbewahren.

Electuarium e Senna.

Sennalatwerge. Sennesblätterlatwerge. Eröffnende Latwerge. Electuarĭum lenitīvum s. eccoprotĭcum. *Electuaire lénitif. Lénitif. Confection de séné. Lenitive electuary.*

Nimm: Gepulverte Sennesblätter zehn (10) Theile und gepulverte Korianderfrüchte einen (1) Theil. Nach der Mischung setze ihnen hinzu fünfzig (50) Theile einfachen Zuckersyrup und fünfzehn (15) Theile gereinigtes Tamarindenmus.

Unter Erwärmen im Dampfbade soll daraus eine steife grünlichbraune Latwerge werden, welche an einem trockenen und kalten Orte aufbewahrt werden muss.

Diese von unserer Pharmakopöe aufgenommene Vorschrift ist im Ganzen eine gute. Werden nämlich jene Substanzen gemischt und ohne Weiteres bei Seite gestellt, so gerathen sie nach 1—2 Tagen freiwillig in Gährung, mit welcher die Mischung auch ihren besseren Geschmack verliert. Wird dagegen die frische Mischung im Wasserbade bis auf 80—90° erwärmt, und ist der *Syrupus Sacchari* gehörig consistent, so tritt eine Gährung erst nach einer Woche oder noch später ein, während welcher Zeit der nur kleine Vorrath, den man zu halten pflegt, längst verbraucht sein kann. Im Frühjahr und Sommer macht man nur auf höchstens 4—5 Tage Vorrath, dem Verbrauche entsprechend.

Zur Darstellung einer Sennalatwerge von weit grösserer Dauerhaftigkeit nehme man in Stelle von 50 Th. Zuckersyrup 30 Th. und Glycerin 20 Th. Das Erhitzen im Wasserbade ist aber trotzdem unerlässlich.

Es gehören zur Darstellung von

Gm.	76,0	114,0	152,0	190,0	228,0
Fol. Sennae	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Fruct. Coriandri	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Syrup. simpl.	50,0	75,0	100,0	125,0	150,0
Pulp. Tamarind.	15,0	22,5	30,0	37,5	45,0

Electuarium Theriaca.

Theriak. Theriăca. Electuarium theriacāle. *Thériaque. Electuaire opiacé. Treacle.*

Nimm: Gepulvertes Opium einen (1) Theil und Spanischen Wein drei (3) Theile, macerire unter bisweiligem Umrühren einen Tag

hindurch, dann mische hinzu gepulv. Engelwurzel sechs (6) Theile, gepulv. Virginische Schlangenwurzel vier (4) Theile, gepulv. Baldrianwurzel, gepulv. Meerzwiebel, gepulv. Zittwerwurzel und gepulv. Zimmtkassie, von jedem zwei (2) Theile, gepulv. kleinen Kardamom, gepulv. Myrrhe und gepulv. reines schwefelsaures Eisenoxydul, von jedem einen (1) Theil, gereinigten Honig zweiundsiebenzig (72) Theile.

Es werde eine braune Latwerge, welche man an einem kalten Orte aufbewahrt.

Hundert Theile enthalten einen Theil Opium.

Der Theriak soll von ANDROMACHUS, dem Leibarzte Nero's, in den Arzneischatz eingeführt sein und ursprünglich aus circa 60 Ingredienzien bestanden haben. Im Mittelalter war Theriak ein bedeutender Handelsartikel, welchen die Apotheker Deutschlands aus Italien, besonders aus Venedig, später auch aus Rom, Neapel, Paris bezogen. In diesen Städten wurde damals der Theriak als das der Menschheit wichtigste Heilmittel von den Apothekern unter specieller Aufsicht der Obrigkeit und unter feierlichen Ceremonien bereitet. Der Ruf des Theriaks minderte sich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts und ist heute (wohl mit Unrecht) auf Null herabgegangen. Ursprünglich galt der Theriak als ein Gegengift und als Mittel gegen den Biss giftiger Thiere. Daher stammt auch sein Name, welcher aus θήρ, wildes Thier, ἀκέομαι, ich heile, gebildet ist. Später wurde er mit vielem Erfolge gegen Krämpfe, Wechselfieber, Wurmkrankheiten, Bleichsucht, Menostasie, Durchfall, endemische Cholera, Koliken und viele andere Leiden gebraucht. Heute wird er von unseren Aerzten nicht mehr beachtet. Das Publikum benutzt ihn zuweilen noch zu Epithemen oder Pflastern, welche an Durchfall und Krämpfen leidenden Kindern auf Magengegend und Unterleib gelegt werden, dann zur Bereitung des Lebenselixirs und zur Beförderung der Nachgeburt bei Kühen. Die Dosis für eine Kuh ist 25,0—30,0 Gm. auf einmal während eines Tages. Die Dosis für einen erwachsenen Menschen bei Koliken beträgt 3—4—5 Gm. und wird gewöhnlich mit Wein oder Liqueur genommen.

Der Theriak hält sich gut, er trocknet nur mit der Länge der Zeit etwas aus und bildet dann eine bröckliche Masse. Durch Zusatz von wenig Sherry wird er dann in die Latwergenform zurückgeführt.

Elemi.

Elemi. Gummi v. Resīna Elĕmi. *Résine élémi. Elemi.*

Eine in Yucatan einheimische, unbekannte Pflanze.

Unregelmässige, entweder feste oder weiche, etwas durchscheinende Massen von grünlichgelber oder pomeranzengelber Farbe, starkem eigenthümlichem Geruch, leicht schmelzend und löslich in kochendem Weingeist.

Andere Arten Elemi, so wie mit Rindenstücken verunreinigte Massen sind zu verwerfen.

Geschichtliches.

Unter Elēmi oder Elemiharz verstand man vor mehreren hundert Jahren überhaupt die an Consistenz und auch Farbe dem Terpenthin ähnlichen, sowie erhärteten harzartigen Balsame, welche aus Amerika nach Europa gebracht wurden. Nach MARCGRAVE und PISO (1640) sollte ein in Brasilien *Icica* genannter Baum die Mutterpflanze des Elemis sein.

Handelssorten.

Im Handel giebt es eine ganze Menge Sorten Elemi, deren Unterscheidung sehr schwierig ist und welche von verschiedenen, wenig gekannten Gewächsen gewonnen werden.

1. Westindisches Elemi, Veracruz-Elemi, Elemi von Yucatan (spr. jucatann), einer Halbinsel und Provinz Mexikos. Es soll von *Amy̆ris Plumiēri DC.*, einem auf den Antillen einheimischen, zur Familie der Amyrideen gehörenden Baume, gewonnen werden. Auch *Bursĕra gummifĕra* JACQ. und *Icĭca heptaphylla* AUBL. werden als Stammpflanzen angegeben.

Das Yucatan-Elemi bildet feste, wachsglänzende, dunkel citronengelbe Massen mit einem Stich ins Grünliche, und ist nur wenig mit Rindenstücken verunreinigt. Es ist die von unserer Pharmakopöe bevorzugte Handelswaare.

2. Brasilianisches Elemi ist salbenartig weich, schmutzig gelblichweiss oder blassgelb und weniger weich. Es soll von *Icĭca Icicarība DC.* kommen.

3. Ostindisches Elemi kommt in keilförmigen, mehr denn pfundschweren, in Palmblätter gehüllten Kuchen zu uns. Es ist meist spröde, innen zähe, weisslich-gelb und sehr mit Rindenstücken und Schmutz verunreinigt. Als Mutterpflanzen werden *Balsămodēndron Zeylanĭcum* und *Canarĭum zephyrīnum* angegeben.

4. Manīla-Elemi, von unbekannter Abstammung, ist trocken, aussen blasscitronengelb, innen weiss, durchscheinend, im Bruche matt. Manila ist Haupthandelsplatz auf Luzon, einer Philippinischen Insel.

Als Verwechselung wird *Resīna Pini* angegeben, welche sich durch Geruch und völlige Löslichkeit in Weingeist, Aetznatronlauge und Aetzammon unterscheidet, welche sich ferner beim mässigen Erhitzen bis zum Schmelzen nicht aufbläht.

Beschaffenheit und Bestandtheile.

Der Beschreibung, welche unsere Pharmakopöe vom Elemi giebt, ist noch hinzuzufügen, dass dieses sich in Aether leicht löst, nur zum geringen Theile in Chloroform, Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff löslich ist und von Aetznatronlösung und Aetzammon kaum verändert noch gelöst wird. Elemi schmilzt noch unter dem Wasserkochpunkte.

BONASTRE hat das Elemi untersucht. Es besteht aus 12,5 flüchtigem Oel, 60 in kaltem Weingeist auflöslichem Harze, 24 in kochendem Weingeist und in Aether löslichem Harze, 2 bitterem Extrakt und Unreinigkeiten. Das spec. Gew. ist 1,08. Je nach Consistenz wechseln diese Gewichtsverhältnisse. — Es enthält nach neueren Untersuchungen zwei Harze, von denen das eine krystallisirbar, das andere amorph ist. Das krystallisirbare und in Weingeist schwer lösliche Harz hat die Namen Elemin und Amyrin erhalten.

Anwendung.

Nach MARCGRAVE gebrauchten die Eingeborenen das Elemi gegen Kopfschmerz (innerlich, äusserlich und als Räuchermittel). Die Caraiben sollen es zu einem Bestandtheil ihrer Haarpomaden gemacht haben und als Heilmittel auf Wunden benutzen. Wir benutzen es zuweilen als Lentescens in Firnissen und hauptsächlich zur Darstellung des *Unguentum Elemi.* Im Ganzen kommt seine Wirkung mit der unserer Terpenthine überein.

Elixir amarum.

Bitteres Elixir. Elixir amārum. *Elixir amer.*

Nimm: Fieberkleeextract und Pomeranzenschalenextract, von jedem zwei (2) Theile. Löse sie auf in Pfefferminzwasser und verdünnten Weingeist, von jedem sechzehn (16) Theilen, und mische hinzu Aetherweingeist einen (1) Theil.

Es sei von dunkelbrauner Farbe.

Dieses Elixir ist nicht völlig klar und setzt beim Stehen ab. Vor der Dispensation ist es daher umzuschütteln.

Elixir Aurantii compositum.

Hoffmann'sches Magenelixir. Pomeranzenelixir. Elixir viscerāle Hoffmanni. Elixir Aurantĭi compositum. Elixir balsamicum Hoffmanni. *Elixir d'oranges composé. Elixir viscéral d'Hoffmann.*

Nimm: Pomeranzenschalen sechs (6) Theile, zerstossene Zimmtkassie zwei (2) Theile, reines kohlensaures Kali einen (1) Theil und Xereswein fünfzig (50) Theile.

Macerire acht Tage lang, dann colire unter Auspressen.

In der Colatur löse auf Enzianextract, Wermuthextract, Fieberkleeextract und Kascarillextract, von jedem einen (1) Theil. Nach dem Absetzen filtrire.

Es sei klar, von brauner Farbe, eigenthümlichem aromatischem Geruch und bitterem Geschmack.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Dieses Elixir ist klar und muss, sollte es nach längerem Stehen einen geringen Bodensatz gebildet haben, wiederum filtrirt werden. Es ist ein Stomachicum und Roborans. Dosis 2,0—3,0—4,0 Gm.

Elixir Proprietatis Paracelsi.

Saures Aloëelixir. Elixir Proprĭetatis Paracelsi. *Elixir de propriété. Elixir de Garus.*

Nimm: Aloë, Myrrhe, von jedem zwei (2) Theile, und gepulverten Safran einen (1) Theil. Darauf giesse vierundzwanzig (24) Theile Weingeist und zwei (2) Theile verdünnte Schwefelsäure, macerire acht Tage hindurch, alsdann filtrire.

Es sei von rothbrauner Farbe und klar.

Elixir e Succo Liquiritiae.

Brustelixir. Elixir pectorāle. Elixir e Succo Glycyrrhīzae. Elixir Regis Daniae. Elixir Ringelmannii. *Elixir pectoral du roi de Danemark.*

Nimm: Gereinigten Lakritzensaft zwei (2) Theile. Nachdem sie in sechs (6) Theilen Fenchelwasser gelöst sind, mische hinzu zwei (2) Theile anishaltige Ammoniumflüssigkeit.

Es bilde eine trübe, braune Flüssigkeit, welche vor der Dispensation umgeschüttelt werden muss.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Dieses Elixir bildet beim Aufbewahren Bodensätze und muss daher vor der Dispensation umgeschüttelt werden. 50 Theile desselben mit 1 Th. Tinctura Opii crocata gemischt liefern das eigentliche *Elixir pectorale Regis Daniae* oder *Elixir ammoniato-opiatum.* Es gilt als Expectorans. Dosis 2,0—3,0—4,0 Gm. einige Male am Tage.

Emplastra.

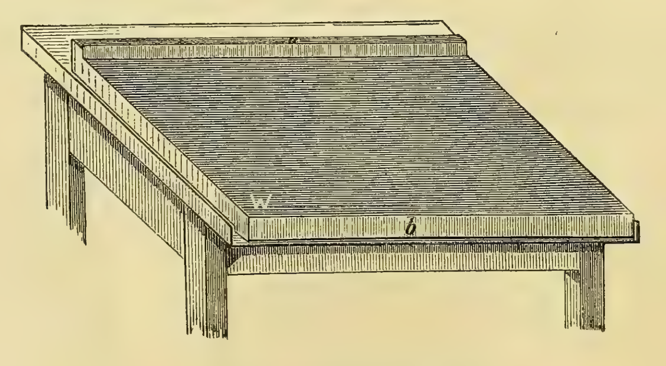
Pflaster.

Pflaster im Allgemeinen.

Pflaster nennt man in der pharmaceutischen Praxis solche Substanzen, welche eine härtere oder zähere Consistenz als die Salben haben, und dazu dienen, über Zeug oder Leder in dünner Lage ausgestrichen auf die äusseren Theile des menschlichen Körpers zu gewissen Heilzwecken gelegt zu werden. Bestandtheile der Pflaster sind Wachs, Gummiharze, Fette, mit Bleioxyd gekochte Fette und ähnliche Stoffe.

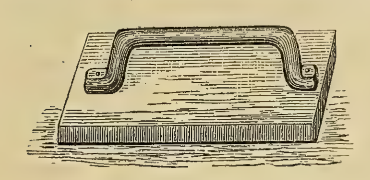
Das Formen der Pflaster.

Die Form, welche man den meisten Pflastern giebt, um sie für den Gebrauch aufzubewahren, ist die Stangenform. Um der Pflastermasse diese zu

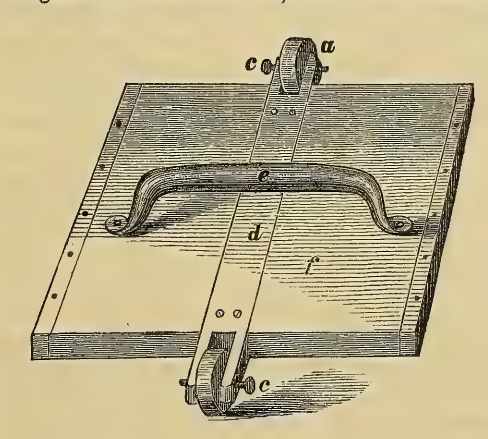


Pflasterbrett auf dem Tische liegend.

geben, benutzt man das Pflasterbrett, ein starkes, glatt gehobeltes, 1,25 bis 1,75 Meter langes und 1 Meter breites Brett, mit 2 Leisten *a* und *b*, wie beistehende Figur zeigt. Die Leisten haben den Zweck, mittelst derselben dem Brette auf dem Tische, auf welchen es bei seiner Anwendung gelegt wird, eine feste Lage zu geben und das Hinabrollen des Pflasters zu verhindern. Das geschmolzene und dann halb erkaltete oder durch Kneten erweichte Pflaster wird mit der nassen Handfläche auf dem gleichfalls mit Wasser benetzten Pflasterbrette zu Stangen von verschiedener Dicke ausgerollt. Um die Oberfläche der Stangen glatt und eben zu machen, bedient man sich eines Rollbrettchens. Will man Pflaster von bestimmter Dicke ausrollen, so bedient man sich eines Pflasterrollers. Dieser besteht aus einem circa 40 Ctm. langen und der Pflasterbrettgrösse entsprechend circa 30 Ctm. breiten und 3 Ctm. dicken Brette (*f*) und ist an den Längenseiten mit Leisten versehen, um das Verziehen des Brettes möglihcst zu verhindern. Das Brett hat einen Griff (*e*) von Holz oder Eisen und von der Grösse, dass man ihn mit beiden Händen zugleich fassen kann. Auf derselben Seite wird das Brett von einer eingelegten Leiste (*d*), die über die Breite desselben hinausreicht, durchschnitten. An den Enden der Leiste sind Einschnitte, in welchen sich hölzerne Räder (*aa*) befinden, deren Achsen die eisernen Stifte (*cc*) bilden. Um nun Pflaster in Stangen von verschiedener, aber bestimmter Dicke auszurollen, bedient man sich Räder von verschiedenem Durchmesser, und zwar ist bei der Brettdicke von 3 Ctm. das kleinste Räderpaar (No 1) von 4,5 Ctm. Durchmesser. Der Durchmesser jedes darauffolgenden Räderpaares steigt um 2,5 Mm. Die Dicke der Räder beträgt 3 Ctm.



Pflasterrollbrettchen.



Pflasterroller.

Einige Pflaster, besonders solche, welche Kräuterpulver, Kanthariden, Extracte etc. enthalten, werden nicht mit Wasser, sondern mit Oel ausgerollt. Baum- oder raff. Rüböl eignen sich hierzu besonders, nur verwende man nicht zu viel Oel, wenn man sich die Arbeit nicht erschweren will. Trocknende Oele, wie Mohnöl, sind hierzu ganz unpassend, weil sie mit der Länge der Zeit die äussere Pflasterschicht hart machen. An dem oben beschriebenen Pflasterbrette unterscheidet man daher gewöhnlich 2 Seiten, eine Wasserseite zum Ausrollen mit Wasser, und eine Oelseite zum Ausrollen mit Oel. Die Wasserseite pflegt man mit **W**, die Oelseite mit **O** zu bezeichnen, welche Buchstaben darin an der Seite eingegraben sind.

Aus Harzen nur bestehende oder sehr weiche Pflastermischungen werden nicht ausgerollt, weil sie in der Ruhe die runde Form nicht beibehalten, sondern sich breitdrücken. Diese werden auf eine kalte, schwach mit Oel bestrichene, porcellanene oder metallene Fläche ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke zerbrochen aufbewahrt. Einigen Pflastern, welche besonders Wachs enthalten, giebt man die Form der Cerate, indem man sie in Blechcisten oder

ähnlich gestaltete Papierkapseln ausgiesst. Wachshaltige Pflaster werden, wenn sie nicht die Stangenform erhalten, immer in Blechcisten ausgegossen, im Sommer jedoch muss man einige Tage im Keller stehen lassen, ehe man das Pflaster von der Blechfläche ablösen kann. Zweckmässig ist es, die Blechcisten vor dem Eingiessen des Pflasters vorher mit einem mit Glycerin benetzten Leinenläppchen auszureiben.

Aufbewahrung der Pflaster.

Zum Aufbewahrungsort der Pflaster wählt man einen trockenen, aber kühlen Ort. Als Aufbewahrungsgefässe eignen sich hölzerne Kästen, für Pflaster mit flüchtigen Bestandtheilen Blechkästen. In diese Gefässe werden die Pflaster in der Art eingeschichtet, dass zwischen je 2 Schichten ein Blatt hartes Papier oder Wachspapier zu liegen kommt. Pflaster mit Kräuterpulvern, Spanischfliegenpflaster schimmeln nicht, wenn man sie über Aetzkalk aufbewahrt. In den Pflasterkasten stellt man ein blechenes Kästchen mit perforirtem Deckel, welches man zu 1/3 mit Aetzkalkstückchen füllt. Nach Verlauf mehrerer Wochen erneuert man den Kalk. Vergl. S. 400.

Bereitung der Pflaster.

Bei der Darstellung der Pflaster und Pflastermischungen muss die Mischung so vollständig als möglich ausgeführt werden, damit das Product eine homogene Masse bilde. Die Ingredienzien, welche unter und bei der Temperatur des kochenden Wassers schmelzbar sind, z. B. *Cera*, *Cetaceum*, *Resina Pini*, *Elemi*, *Terebinthina*, *Oleum Cacao*, *Stearinum*, *Sevum*, *Pix navalis*, *Emplastrum Plumbi etc.* werden bei sehr gelinder Hitze oder im Wasserbade durch Schmelzung flüssig gemacht und gemischt. Als Schmelzgefässe benutzt man kupferne Pfannen mit Handhaben. Kolofon (auch *Asphaltum*) wird über freiem Feuer geschmolzen. Während des Schmelzens oder Zergehenlassens der gedachten Substanzen wird öfters umgerührt, um ein Anbrennen oder Ueberhitzen zu verhüten, weil sie fast sämmtlich schlechte Wärmeleiter sind. Im Wasserbade kann natürlich ein Anbrennen nicht stattfinden. Feste Substanzen, welche schwierig oder nicht schmelzbar sind oder flüchtige Stoffe enthalten, z. B. Myrrha, Mastix, Sandarak, Benzoë, Olibanum, Bernstein, Seife, Opium, Pflanzenpulver etc., werden in feinster Pulverform den geschmolzenen, nicht zu heissen Pflastersubstanzen zugesetzt und durch Umrühren damit vereinigt. Kampfer, flüchtige Oele, Perubalsam und ähnliche werden stets der halberkalteten Masse zugesetzt. Kampfer wird zuvor mit wenigem fetten Oele oder Weingeist zerrieben, oder in etwaigen flüchtigen Bestandtheilen des Pflasters gelöst. Extracte müssen zuvor mit etwas Terpenthin und einigen Tropfen Wasser oder verdünntem Weingeist besonders gemischt und dem halberkalteten Pflaster unter Agitiren zugesetzt werden. Sehr häufig werden Gummiharze, wie *Ammoniacum* und *Galbanum*, in Terpenthin gelöst einer Pflastermasse zugesetzt. Die Gummiharze werden in gereinigter Form zerstückelt oder oder gepulvert mit dem Terpentin (und auch wohl mit einem kleinen Zusatz eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist) im Wasserbade geschmolzen und durch Umrühren vereinigt und dann mit der halberkalteten Pflastermasse unter Umrühren gemischt.

Unter halberkalteter Pflastermischung versteht man eine solche, welche noch warm und flüssig, also ziemlich von dem Punkte entfernt ist, zu erstarren. DieTemperatur einer halberkalteten Pflastermischung liegt ungefähr zwischen 50 und 70° C.

Ein Coliren geschmolzener Pflastermischungen (durch lose Leinwand oder Werg) sucht man, wenn es nur angeht, zu vermeiden, weil dies eine sehr schmutzige und unangenehme Arbeit ist. Besser ist es, die Ingredienzien in

einem solchen Zustande und so rein zu verwenden, dass sie einer Reinigung durch Coliren nicht bedürfen. Desshalb benutzt man auch häufig gepulverte und durch ein Sieb geschlagene Harze, z. B. gepulvertes Kolofon, zum Schmelzen.

Sparadrape.

Unter Sparadrape, *Sparadrapa**), versteht man gewebte Zeuge, wie Leinwand, Taffent, welche mit einer sehr dünnen Lage eines Pflasters oder mit Stoffen überzogen sind, welche in dieser Art wie Pflaster benutzt werden, z. B. das Englische Klebpflaster, DROUOTTI's Blasenpflaster. Zeuge oder Leder mit einer dickeren Lage Pflastermasse bestrichen unterscheidet man gemeiniglich als „gestrichene Pflaster.“ Ueber die bis jetzt bekannten besten Sparadrap- oder Pflasterstreichmaschinen findet man unter *Emplastrum adhaesivum* nähere Mittheilungen und Abbildungen.

Emplastrum ad Fonticulos.

Fontanellpflaster.

Nimm: Fichtenharz drei (3) Theile, Talg einen (1) Theil und Bleipflaster sechsunddreissig (36) Theile.

Schmelze bei gelindem Feuer und überziehe damit gleichmässig dünne Leinwand, welche mit Wachspapier durchschichtet und zusammengelegt mit einem cylindrischen, drei Centimeter breiten Eisen durchstosse.

Es seien runde Theile, der Haut stark anhaftend.

Das Fontanell (*fonticŭlus*) ist ein künstlich erzeugtes Geschwür in der Haut an irgend einer Stelle des Körpers, welche durch Bewegung des Körpers oder der Kleidung wenig tangirt wird, z. B. am Oberarm unter dem Deltamuskel, am Oberschenkel. Es wird an der betreffenden Stelle die Haut durch ein kleines pfenniggrosses Spanischfliegenpflaster gelöst oder durch einen Einschnitt geöffnet und in die betreffende Wunde ein erbsengrosses Kügelchen aus Veilchenwurzel (*globŭlus ad fonticŭlum*), welches auch wohl mit Seidelbastextractlösung getränkt ist, oder eine Erbse, kleine unreife Pomeranze oder ein Stückchen Seidelbastrinde gelegt. Zum Festhalten dieses fremden Körpers in der Wunde dient ein kleines rundes, 3 Ctm. im Durchmesser haltendes Stück Heftpflaster. Da die Einlage in die Wunde täglich erneuert wird, so bedarf derjenige, welcher sich ein Fontanell hält, täglich ein neues Heftpflästerchen. Die Bereitung dieser Heftpflästerchen ist in der obigen Vorschrift angegeben. Dass die Pflastermasse weit besser durch das officinelle Heftpflaster ersetzt werden könnte, hat man übersehen, denn die Vorschrift zu letzterem erfolgte erst an einem späteren Datum.

Das Ausschlageeisen bildet einen circa 12,5 Ctm. langen Hohlcylinder aus Eisenblech von 2 Millim. Dicke, an dem einen Ende 3,2 Ctm., am andern Ende 3,0 Ctm. weit, am letzteren Ende verstählt und in eine scharfe Schneide

---

*) Sparadrap ist gebildet aus dem lateinischen: *spargĕre*, streuen, ausbreiten, und dem französischen: *drap*, Stoff, Zeug.

verwandelt. Der Schlosser fertigt einen solchen Cylinder an. Bei der Bestellung kann als Weite des Cylinders der Umfang eines neuen Oesterreichischen 1 Florin-Stückes angegeben werden und ist zu betonen, dass die Schrägung der Schärfe nur ausserhalb des Cylinders sein darf. Das Ausschlagen der Pflasterscheiben geschieht in der Weise, dass man die 1—2 Ctm. hohe Schichtung aus Pflaster und Papier auf einen glatten Querschnitt (auf die Hirnseite) eines Klotzes aus Buchen- oder Ellernholz legt, den eisernen Cylinder aufsetzt und diesen durch Schläge mit einem Hammer bis auf die hölzerne Unterlage treibt.

Emplastrum adhaesivum.

Heftpflaster. Emplastrum adhaesīvum. *Emplâtre adhésif ou agglutinatif. Adhaesive plastre.*

Nimm: Rohe Oelsäure achtzehn (18) Theile. Nachdem unter beständigem Umrühren zehn (10) Theile höchst fein gepulverte Bleiglätte hinzugemischt sind, erhitze man im Dampfbade, bis ein Pflaster geworden ist.

Alsdann mische unter Schmelzung hinzu drei (3) Theile Kolophon und einen (1) Theil Talg.

Es sei gelblich und sehr klebend.

Geschichtliches. Es unterliegt keinem Zweifel, dass schon die Römer und Griechen Harz- und Wachsmischungen, unsere Vorfahren bis Mitte des vorigen Jahrhunderts Bleipflaster, besonders das sogenannte Gummipflaster in Stelle des heutigen Heftpflasters verwendet haben. Eine speciell als Heftpflaster, *Emplastrum adhaesīvum*, benutzte Pflastercomposition findet man erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in einigen Dispensatorien angegeben. Das Heftpflaster wurde durch Schmelzung und Mischung von 2 Th. Bleipflaster und 1 Th. Burgundischem Harz dargestellt. Später wurde noch ein Terpenthinzusatz zur Hebung der Klebfähigkeit versucht, wodurch aber das Pflaster reizende Eigenschaften annahm, die dem Chirurgen gerade nicht erwünscht sein konnten. Man kam daher wieder auf die alte Mischung zurück, jedoch verminderte man die Menge des Harzes um die Hälfte und liess, weil man beobachtet hatte, dass das Pflaster um so besser klebe, je älter es war und je weniger Feuchtigkeit es enthielt, die geschmolzene Mischung so lange erhitzen, bis sie aufhörte zu schäumen. Allerdings wurde dadurch ein besseres Heftpflaster erzielt, aber nicht die eigentlichen Umstände erkannt, unter welchen ein in jeder Beziehung tadelloses, allen Wünschen der Chirurgen entsprechendes Heftpflaster zu erzeugen ist. Dies blieb dem Apotheker JUNGCLAUSSEN vorbehalten, welcher auf Grund einer von MOHR gegebenen Vorschrift experimentirend, mir schon vor mehreren Jahren ein gestrichenes Heftpflaster vorlegte, welches ohne Zwischenlage aufgewickelt aufbewahrt werden konnte, und welches selbst nach 1 Jahr langer Anfbewahrung fast dieselbe Klebfähigkeit, im Uebrigen auf die zarteste Haut keine reizenden Eigenschaften zeigte.

Bereitung des Heftpflasters.

Die Vorschrift, welche die Pharmakopöe aufgenommen hat, ist die MOHR-JUNGCLAUSSEN'sche, jedoch nicht zu Gunsten der Güte des Pflasters modificirt. Die hauptsächlichste Abänderung besteht in dem Zusatz des Talges.

Bei Darstellung des Heftpflasters giebt es so manche Umstände, welche theils benutzt, theils vermieden werden müssen, soll das Product der Arbeit die richtige Beschaffenheit haben. Das Prinzip der Darstellung besteht in der Erzeugung einer Bleipflastermasse, welche weder Feuchtigkeit noch Glycerin enthält. Dies erreicht man durch Verbindung des Bleioxyds mit der Oelsäure oder dem Oleïn des Handels, welche Fettsäure keineswegs reine Oelsäure, sondern ein Gemisch aus Oelsäure, Stearinsäure und Margarinsäure ist. Durch Versuch hat sich ergeben, dass eine reine Oelsäure kein gutes Heftpflaster giebt, und dass diejenige Oelsäure des Handels den Vorzug verdient, welche sich in der Ruhe bei 10 bis 12° C. fast in zwei gleichhohen Schichten absetzt, von denen die obere flüssig und durchsichtig, die untere weisslich und trübe ist. Ist die obere Schicht eine weit grössere, so ist die Erlangung des besten Heftpflasters fraglich, dagegen verspricht die überwiegende höhere untere Schicht ein vorzügliches Präparat. Der Droguist, von welchem ein Apotheker die Oelsäure (Oleïn) bezieht, hat darauf zu sehen, dass bei Abwägung der Oelsäure aus dem grösseren Vorrathe dieser vorher durchmischt wird, entweder durch Rollen des Fasses oder durch sorgsames Umrühren. Da der Droguist hiervon keine Kenntniss hat, so ist er auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, im anderen Falle giesst er die flüssige Schicht von seinem Vorrathe zuerst ab und spätere Käufer erhalten die untere dickere Schicht.

Die Oelsäure wird in einen porcellanenen Kessel oder in einen gut verzinnten kupfernen*), weniger gut in einen zinnernen Kessel gegeben. In kupfernen Gefässen wird das Heftpflaster grün und kupferhaltig. Der kalten Oelsäure wird die präparirte Bleiglätte, vorher in einem Mörser wohl zerrieben und frei von allen Klümpchen löffelweise und unter beständigem Umrühren zugesetzt, hierin also der Wortlaut der Vorschrift streng festgehalten. Die Mischung von Oelsäure und Bleiglätte muss eine vollständige sein, ehe man zur Anwendung der Wärme schreitet. Rührt man nicht um, oder setzt man die Oelsäure nach und nach zur Bleiglätte oder trägt man diese in die heisse oder auch nur warme Oelsäure ein, so bilden sich hoch basische fettsaure Bleioxydverbindungen, welche sich in Gestalt dichter, zäher, kaum wieder gleichmässig in der ganzen Mischung zu vertheilender, oft selbst nicht in der Siedehitze der Oelsäure schmelzender Massen. Wenn man daher die Vorschrift der Pharmakopöe nicht befolgt, so kann der Verlust der in Arbeit genommenen Materialien sehr leicht die Folge sein.

Sobald man das Gemisch in das Wasserbad gesetzt hat, darf mit dem Umrühren nicht inne gehalten werden, obgleich die Vorschrift hiervon nichts erwähnt. Im anderen Falle können sich aus dem in der Ruhe sich absetzenden Bleioxyd die vorerwähnten Massen bilden. Das Rühren ist fortzusetzen, bis alle Bleiglätte gelöst ist und die weissliche Farbe des gebildeten Bleipflasters zum Vorschein kommt. In 1½—2 Stunden, je nach der Wärme des Wasser- oder Dampfbades ist das Bleipflaster fertig. Man erkennt dies, wenn man einige Tropfen in kaltes Wasser fallen lässt und diese beim Kneten zwischen den nassen Fingern sich nicht schmierig oder klebrig erweisen.

*) Verzinnte kupferne Kessel und Gefässe dürfen in Preussen von den Apothekern nicht gehalten und angewendet werden. Hier haben wir ein Beispiel, wie diese Verordnung dem Bedürfniss nicht entspricht. Ist das Erhitzen wässriger Flüssigkeiten in diesen Gefässen nicht verwerflich, so ist kein Grund vorhanden, welcher die Schmelzung von Fettsubstanzen und Pflastermassen darin verbietet oder unthunlich erscheinen lässt.

Nach der Vorschrift der Pharmakopöe soll nun „unter Schmelzung" dem Bleipflaster Kolophon und Talg zugesetzt werden. Da Kolophon in der Wärme des Wasserbades nicht schmilzt, so muss zu der Erhitzung über freiem Feuer geschritten werden, oder man erzeugt in einem kupfernen Gefäss eine geschmolzene Mischung aus Kolophon und Talg, welcher ungefähr ein gleiches Volum des Bleipflasters zugesetzt ist, und rührt diese heisse flüssige Mischung in die übrige, im Dampfbade erhitzte Bleipflastermasse.

Jungclaussen operirt in anderer Weise. Nach Fertigstellung der Bleipflastermasse in der angegebenen Weise hält er die Masse in der Wärme des Dampfbades einige Zeit geschmolzen, damit sich die Unreinigkeiten der Bleiglätte (wie metallische Bleipartikel) absetzen, lässt dann erkalten, um am anderen Tage unter flüchtiger Erwärmung der Kesselwandung den Pflasterkuchen herauszunehmen und von den Bleipartikeln mit Hilfe eines Messers zu befreien,

Statt des Kolophons und Talgs wendet Jungclaussen *Resīna alba*, Weisspech, oder eine weisslich-trübe, also wasserhaltige *Resīna Burgundica* an, welche er für sich in einem geräumigen Kessel über freiem Feuer schmelzt und so lange mässig erhitzt, bis alle Wassertheile daraus verdampft sind. Ist dies geschehen, so setzt er das in kleine Stücke zerschlagene Bleipflaster hinzu und bewirkt Mischung und Schmelzung unter beständigem Umrühren. Die geschmolzene Masse colirt er durch eine locker gewebte Leinwand und das Heftpflaster ist fertig. Die mehrere Tage bei Seite gestellte Pflastermasse wird in Stücken zerschlagen und auf der Materialkammer aufbewahrt. Talg setzt er nicht hinzu, er verwirft vielmehr diesen Zusatz, da er die Güte des Heftpflasters beeinträchtige. Je älter dies Bleipflaster ist, ein um so besseres Heftpflaster soll es liefern.

Nach Jungclaussen wird das Heftpflaster also aus 18 Th. käuflichem Oleïn, 10 Th. Bleiglätte und 4 Th. Fichtenharz dargestellt.

Da die hervorragende Klebfähigkeit des Heftpflasters durch die völlige Abwesenheit des Glycerins und der Feuchtigkeit bedingt ist, so ist leicht einzusehen, dass ein ähnliches Pflaster erreicht wird, wenn man einfaches Bleipflaster völlig vom Glycerin (durch Kochen in verdünnter Kochsalzlösung) und von Feuchtigkeit (durch Erhitzen über freiem Feuer) befreit und mit wasserfreiem Fichtenharze zusammenschmelzt.

Im Handverkauf giebt man das Heftpflaster gern in Stangen ausgerollt ab. Zu diesem Behufe ist es gerathen, das obige Heftpflaster mit dem dritten Theile seines Gewichtes einfachen Bleipflasters zusammen zu schmelzen.

Eigenschaften des Heftpflasters.

Das officinelle Heftpflaster bildet gelbe oder bräunlich gelbe, in dünner Schicht etwas durchscheinende Massen, lässt sich dünn auf Leinwand (oder Shirting) gestrichen zusammenrollen, ohne aneinanderzukleben und erhält seine Klebfähigkeit viele Monate hindurch. Beim Aufbewahren an einem feuchten Orte nimmt es langsam Feuchtigkeit auf und seine äussere Schicht wird milchig trübe.

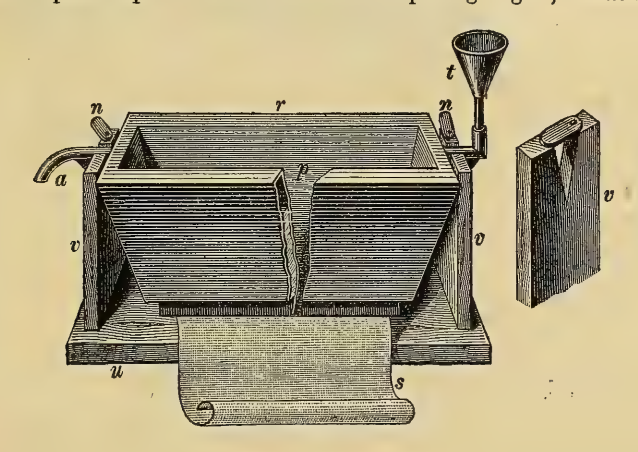
Pflasterstreichmaschinen.

Ganz besonders ist es Heftpflaster, welches auf Shirting oder Leinwand gestrichen vom Arzt und Publikum gefordert, also als ein gestrichenes Pflaster, Sparadrap, vorräthig gehalten wird. Zum Streichen kleiner Pflastermengen bedient man sich des bekannten Pflastermessers, zum Streichen grösserer Mengen der Pflasterstreichmaschinen, Sparadrapiers, deren es viele von verschiedener Construction giebt, von denen die einen gelobt, die anderen getadelt werden. Bei näherer Prüfung ist oft weniger der Maschine als vielmehr dem Arbeiter ein Vorwurf zu machen. Der Gebrauch jedweder

Pflasterstreichmaschine erfordert eine gewisse Routine des Arbeiters. Die folgenden drei Muster sind im Gebrauch.

Von Wichtigkeit ist die Wahl des Gewebes, welches sparadrapirt werden soll. Es darf weder zu dünn noch zu glatt oder mit dicker Appreturschicht bedeckt sein. Ist es zu locker-fadig, so dringt die Pflastermasse hindurch. Vortheilhaft ist das Gewebe, welches wenigstens auf der zu sparadrapirenden Seite wenig Appretur hat und unter der Loupe einigermassen fasrig rauh erscheint. Vom Calico giebt es billige Sorten, weiss und gefärbt, welche sich hier sehr gut eignen. Zu Heftsparadrap nimmt man gewöhnlich Shirting. Die Pflastermasse wird bei Anwendung einer Streichmaschine geschmolzen angewendet. Die Wärme des geschmolzenen Pflasters darf nicht zu hoch sein; es ist diejenige angemessen, bei welcher die Pflastermasse die Constistenz eines dickfliessenden gereinigten Honigs oder des Perubalsams hat. Oft ist die auf das Gewebe aufgetragene Pflasterschicht zu dünn; in diesem Falle wird eine zweite Pflasterschicht aufgetragen.

Die Kastensparadrapmaschine ist aus Weissblech gearbeitet und bildet ein circa 15 Ctm. tiefes und circa 30 Ctm. langes, doppelwandiges Hohlgefäss (*r*) von der Form eines Prisma, welches eine Fläche, welche offen ist, nach oben wendet und an der dieser Fläche entgegengesetzten Kante einen circa 0,4 Cm. weiten Schlitz bildet. Es lagert vermittelst zweier Ansätze an seinen Enden fest in den Ausschnitten der Wangen (*v*) eines hölzernen Untersatzes (*u*), so dass zwischen diesem und der unteren Kante des Hohlgefässes ungefähr ein Zwischenraum von circa 2,5 Mm. vorhanden ist. Durch diesen Zwischenraum wird das zu sparadrapirende Gewebe oder Papier gezogen, nachdem die ge-

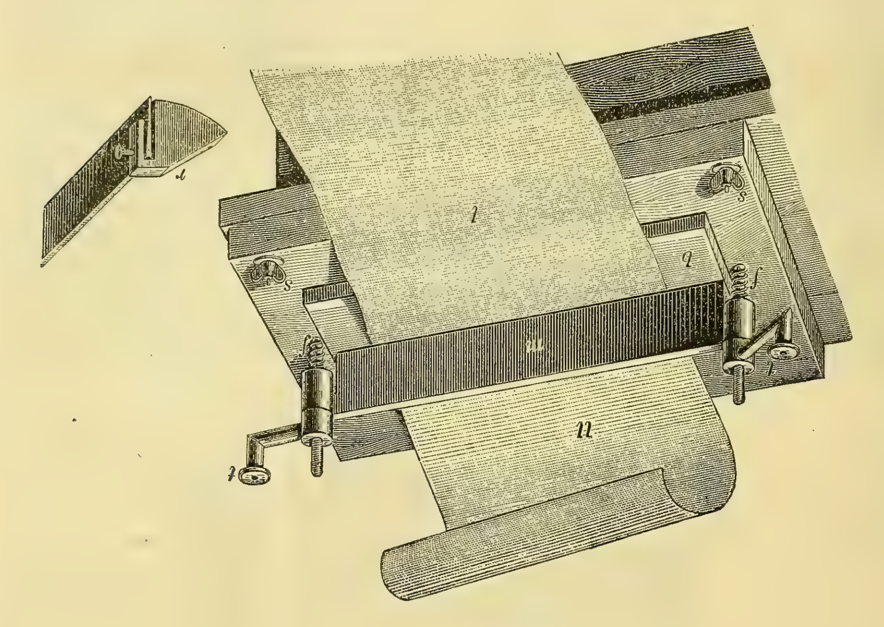


Kastensparadrapmaschine.

schmolzene Pflastermasse in den Raum *p* eingegossen ist. Je nachdem die Pflasterschicht stärker oder dünner auf dem Gewebe werden soll, legt man unter dieses letztere eine dünnere oder dickere Papierscheibe (Scheibe aus dickerer oder dünnerer glatter Pappe). Damit die Pflastermasse nicht während der Sparadrapirung erstarre, giesst man nach und nach, je nach Erforderniss, in den Trichter (*t*) heisses Wasser. In der beistehenden Abbildung ist bei *p* die Wand des Hohlgefässes durchbrochen, um die hohle Wandung und deren theilweise Füllung mit Wasser zu zeigen.

Die sogenannte Mohr'sche Sparadrapmaschine besteht aus einem dicken Brett aus Buchen- oder Eichenholz, welches durch die Schrauben (*s*) auf einem Tisch oder einer Bank befestigt wird, einem stumpfen Streichmesser aus starkem

Eisen (*m*), zwischen zwei Säulen, welche oberhalb mit Schraubenwindung versehen sind. Auf den glatten Theil jeder Säule ist eine Metallfeder (*f*) geschoben, welche das Streichmesser aufwärts drückt. Die Stellung des Streichmessers wird durch die Schraubenmuttern *t* regulirt. Unter der Schneide des Streichmessers liegt ein eisernes, mit Schrauben befestigtes Lineal (*b*), auf welches man beim Sparadrapiren einen glatten Bogen Papier legt. Auf die hintere Seite (*ll*) des Streichmessers giesst man die Pflastermasse in einem breiten Streifen aus und zieht das Gewebe darunter (nach *l*) fort. Damit die



Mohr'sche Sparadrapmaschine.

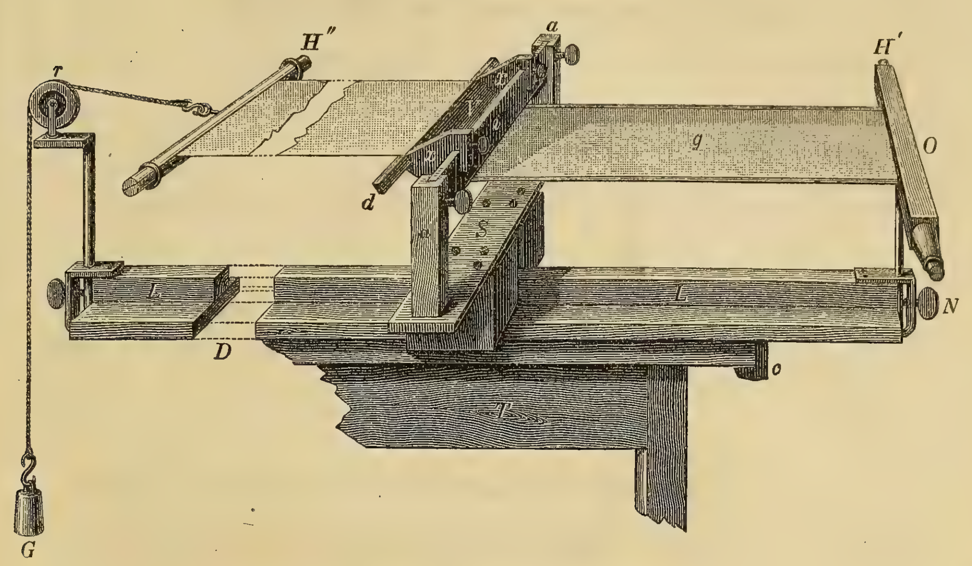
Pflastermasse seitlich nicht abfliesse, setzt man dem Messer Reiter von Eisen (*r*) auf, welche durch Schrauben festgestellt werden.

Die v. Glasenapp'sche Pflasterstreichmaschine besteht aus zwei Theilen: 1) einer Spannvorrichtung, mittelst welcher der Gewebestreifen ausgespannt wird. 2) einer Streichvorrichtung, mit dem auf einem Schlitten ruhenden Lineal, mittelst dessen die Pflastermasse auf dem Gewebestreifen ausgebreitet wird.

I. Die Spannvorrichtung. Die Platte mit Schiene *L* (bei einer Maschine 2,5 Meter lang) wird auf den Arbeitstisch *T* gelegt und durch Haken (oder Schraubenklammern) *e* auf demselben befestigt. An den Enden dieser Holzplatte befinden sich Eisenstäbe mit Stellschrauben *N*,*N*, welche die Halter *H'* und *H''* tragen. Der Halter *H'* ist bei *O* an dem betreffenden Eisenstabe durch Oesen unbeweglich befestigt, während der Halter *H''* durch eine mit Gewicht beschwerte Schnur gehalten wird, welche über die nach rechts und links stellbare Rolle *r* läuft.

Zwischen den beiden Haltern befinden sich der Gewebestreifen, welcher durch die Schwere des Gewichtsstückes *G* nunmehr ausgespannt ist.

II. Streichvorrichtung. Unter der Platte S (des Schlittens) befinden



v. GLASENAPP'sche Pflasterstreichmaschine.

sich zwei Klötze oder Füsse, welche die Schiene der Latte umfassen. Auf der Platte S erheben sich die Ständer a,a, welche das eiserne Lineal i tragen; letzteres ist durch Schrauben an den Ständern befestigt.

Auf dem Lineal i werden durch Schrauben die Stellstücke x,x nach der Breite des Gewebestreifens befestigt, sodann wird das schmale eiserne Lineal d unter den Gewebestreifen geschoben und in die Schlitzen der Stellstücke x,x gelegt. Hierdurch wird die zur Aufnahme der geschmolzenen Pflastermasse bestimmte Vertiefung V hergestellt. Die Streichvorrichtung ist damit ebenfalls aufgestellt:

Um sich zu überzeugen, dass Alles richtig steht, schiebt man die Streichvorrichtung, oder kürzer gesagt, den Schlitten S nach dem Halter H' bei O zurück und regulirt die Stellstücke x,x nach der Breite des Gewebestreifens genau so, dass ein schmaler Rand desselben unter die Stellstücke gelangt, und schiebt auch den Schlitten nach dem Halter H'' hin.

Die Richtung, welche der Gewebestreifen bei diesem Verschieben angenommen hat, wird durch genaues Einstellen der Rolle r gesichert und sodann der Schlitten wiederum nach O zurückgeschoben.

Nun hat man nur nöthig, die flüssige Pflastermasse in die Vertiefung V zu giessen, den Schlitten gleichmässig schnell bis hart an den Halter H'' zu schieben, und das Pflaster ist schön und gleichmässig gestrichen. Die Dicke der auf den Gewebestreifen zu streichenden Pflasterschicht wird durch das Gewichtstück G bedingt; durch grösseres Gewicht wird dieselbe dünner, durch geringeres stärker. Hiernach lässt sich leicht bestimmen, wieviel Pflastermasse auf einen 0,1 Meter des Gewebestreifens gelangen soll.

Emplastrum adhaesivum Edinburgense.

Edinburger Heftpflaster. Emplastrum adhaesivum nigrum.

Dieses Pflaster wird auf dieselbe Weise wie das Heftpflaster bereitet, nur sind in Stelle des Kolophoniums und des Talgs drei (3) Theile schwarzes Pech zu nehmen.

Dieses Pflaster sei von schwarzbrauner Farbe und sehr klebend.

Dieses aus der Bayrischen Pharmakopöe herübergenommene Pflaster wird in circa 15 Gm. grosse Holzschachteln ausgegossen dispensirt, wenn es nicht gestrichen abgegeben werden soll. Es wird als Kleb- und Heilpflaster gebraucht.

Emplastrum adhaesivum Anglicum.

Engliches Pflaster. Taffetas adhesivum. *Sparadrap de colle de poisson. Court-plaster.*

Nimm: Hausenblase zehn (10) Theile. Löse sie in einer genügenden Menge heissen gemeinen Wassers auf, so dass hundert und zwanzig (120) Theile Colatur erhalten werden.

Mit sechzig (60) Theilen, welche dieser Lösung entnommen sind, überziehe man mit Hilfe eines Pinsels mehrmals hinreichend ausgespanntes seidenes Zeug, Taffet genannt; dieses seidene Zeug habe bei Verwendung von dreissig (30) Grammen Hausenblase eine Länge von hundert und vier (104) Centimetern und eine Breite von zwei und vierzig (42) Centimetern. Jeder Aufstrich werde getrocknet.

Die übrigen sechzig Theile jener Hausenblasen-Lösung werden allmälig mit vierzig (40) Theilen Weingeist und einem (1) Theile Glycerin vermischt und diese Mischung auf das Zeug wiederum in derselben Weise aufgestrichen.

Endlich überziehe man die Rückseite des Zeuges mit einer genügenden Menge Benzoëtinktur, hierauf trockne man das Zeug gut und bewahre es an einem trocknen Orte auf.

Es soll glänzend und angefeuchtet der Haut zähe anklebend sein.

Unsere Pharmakopöe hat wieder die ursprüngliche Vorschrift zu dem Englischen Klebtaffent mit der Modification herangezogen, dass sie einen sehr kleinen Glycerinzusatz machen lässt, um das Pflaster biegsamer und zäher zu erhalten. Eine Zeit hindurch gab man der billigeren Gelatine oder dem weissen Leim vor der theuren Hausenblase den Vorzug, man überzeugte sich jedoch bald, dass die Hausenblase das beste Präparat liefert.

Die Hausenblase soll in gemeinem Wasser gelöst werden. Dass auch destillirtes Wasser hierzu verwendet werden darf, unterliegt keinem Zweifel. Die colirte Hausenblasenlösung wird nun in zwei Hälften getheilt. Mit der einen Hälfte wird dicht gewebter, aber sonst dünner Seidentaffent von schwarzer, weisser oder fleischrother Farbe, der an seinem Rande mit Band besetzt in einen aus 4 Stäben bestehenden Stickrahmen straff eingespannt ist, überzogen. Vor jedem Ueberzuge wird die Hausenblasenlösung im Wasserbade durch Erwärmen flüssig gemacht. Das Ueberziehen geschieht mit einem breiten, weichen Haarpinsel (Lackirpinsel). Bei den ersten beiden Ueberzügen hat man das Durchdringen der Flüssigkeit durch das Zeug zu verhüten. Man geht für diesen Fall sicher, die Hausenblasenlösung nur wenig zu erwärmen, so dass sie noch möglichst dickflüssig ist, und damit auch den ersten Ueberzug recht dünn zu machen. Die späteren Ueberzüge können dicker aufgetragen werden. Ein neuer Leimaufstrich wird nur dann gemacht, wenn der vorhergehende vollständig trocken geworden ist. Ist die erste Hälfte der Hausenblasenlösung verbraucht, so wird die andere mit dem Weingeist und Glycerin vermischt und in gleicher Weise nach und nach aufgetragen. Eine Wärme von 20 — 30° C. eignet sich vorzüglich zum Trocknen der Ueberzüge, doch darf sie nicht von einer Seite auf das Zeug strömen, in welchem Falle sich dieses stellenweise stark zusammenzieht und nach dem Trocknen eine unebne unansehnliche Fläche darbietet. Man darf also das Zeug weder in die Sonne noch an einen warmen Ofen stellen. Nach dem Trocknen des letzten Ueberzuges übergeht man die Rückenfläche des Zeuges mit der Benzoëtinktur.

Im Ganzen rechnet man 1 Gm. Hausenblase auf 140 — 150 Quadratcentimeter oder 30 Gm. auf 4200—4500 Quadratctm. Taffent.

Von dem fertigen Sparadrap wird der faltige Rand abgeschnitten, dasselbe in grosse Stücke zerschnitten, zwischen die Blätter eines Buches Papiers gelegt und einige Tage gepresst. Der Aufbewahrungsort sei trocken. An einem guten Klebtaffent unterscheidet man 2 Seiten, eine stark glänzende oder die Klebseite und eine matte oder wenig glänzende. Der Klebtaffent muss ferner steif und recht glatt sein. Die glänzende Seite angefeuchtet muss der Haut aufgelegt fest ankleben.

Hin und wieder kommt ein Engl. Pflaster im Handel vor, das gegen Wasser undurchdringlich ist. Dieses ist statt der Benzoëtinktur mit einer filtrirten Tinktur aus *Lacca in tabulis* 100, *Benzoë* 20, *Terebinth. Venet.*, *Mastiche* ana 10, *Ol. Ricini* 5, *Spirit. Vini alcoholisat.* 600 auf der Rückseite überstrichen. Das Sparadrap muss gehörig trocken sein, wenn der dichtmachende Ueberzug nicht missfarbig werden soll.

Ein durchsichtiges Pflaster macht man aus sehr feinem Papier oder aus Goldschlägerhäutchen in ähnlicher Weise, nur wird das Papier auf ein Reissbrett gespannt und das mit dem Leime fertig überzogene Papier gehörig trocken auf der Rückseite mit der vorstehenden Lacklösung bestrichen.

Emplastrum Ammoniaci.

Ammoniakpflaster. Emplastrum Ammoniăci. *Emplâtre de gomme ammoniaque. Emplâtre fondant ou résolutif.*

Nimm: Gelbes Wachs, Fichtenharz, von jedem vier (4) Theile. Nachdem sie geschmolzen, durch Leinwand colirt und halb erkaltet sind, mische man ihnen zu sechs (6) Theile gereinigtes Ammoniakgummi und zwei (2) Theile gereinigtes Mutterharz, welche man vorher im Wasserbade in vier (4) Theilen Terpenthin aufgelöst hat. Man rolle es in Stangen aus. Es sei grünlich.

Bei Bereitung dieses ganz ausser Gebrauch gekommenen Pflasters nach der vorstehenden Vorschrift hat man hauptsächlich darauf zu achten, dass man die im Terpenthin gleichförmig zergangenen Gummiharze der nicht zu heissen Mischung aus Wachs und Harz zusetzt. Die Gummiharze werden durch längeres Liegen in der Wasserbadwärme bis zur Consistenz einer weichen Salbe erweicht. Dann wird ihnen der Terpenthin zugesetzt. Man erwärmt weiter in derselben Temperatur unter öfterem Umrühren mit einem erwärmten Spatel, bis das Ganze eine dickflüssige, gleichförmige, breiige Masse darstellt, welche man der noch weichen und etwas warmen Mischung aus Harz und Wachs unter Agitiren zusetzt. Diese letztere Mischung ist vorher hin und wieder agitirt, damit sie nicht an der Kesselwandung zu früh erstarre. Geeignete Schmelzgefässe sind kupferne. Hat man kein Wasserbad, in welchem man die Schmelzung der Gummiharze vornehmen kann, so muss man sich eines gelind erwärmten Sandbades bedienen. Ueber freiem Feuer liegt die Gefahr des Anbrennens zu nahe. Die Gummiharze sind zu schlechte Wärmeleiter und erfordern desshalb eine nur allmälig gesteigerte Durchwärmung. Das fertige starre, an einem temperirten Orte aber etwas weich gehaltene Pflaster wird mit benässten Händen gut malaxirt und in nicht zu dünne Stangen ausgerollt. Die Farbe des Pflasters wird gewöhnlich grünlich-gelb bräunlich sein.

Emplastrum aromaticum.

Aromatisches Pflaster. Magenpflaster. Emplastrum stomachĭcum s. stomachāle. *Emplâtre stomachique.*

Nimm: Gelbes Wachs zweiunddreissig (32) Theile, Talg vierundzwanzig (24) Theile, Terpenthin acht (8) Theile. Nachdem sie geschmolzen und halb erkaltet sind, setze ihnen hinzu Muskatnussöl sechs (6) Theile, gepulverten Weihrauch sechszehn (16) Theile, gepulverte Benzoë acht (8) Theile, Pfefferminzöl, Gewürznelkenöl, von jedem einen (1) Theil.

Innig gemischt rolle man sie in Stangen aus, welche in Wachspapier aufzubewahren sind.

Es soll graubraun und von gewürzhaftem Geruch sein.

Erwünscht wäre es gewesen, wenn man diese alte Vorschrift dem Grammgewicht angepasst hätte. Das Ausrollen der erkalteten Pflastermasse kann mit Hilfe von Olivenöl oder Wasser geschehen, im letzteren Falle müssen aber die Stangen durch Liegen an der Luft abgetrocknet werden, ehe man sie in Wachspapier hüllt. Das Pflaster ist von weicher Consistenz und hält sich über Jahr und Tag gut und stark aromatisch riechend, man nehme aber nicht Hammeltalg sondern Rindertalg zur Mischung. Die Pflasterstangen sollen in Wachspapier eingehüllt bewahrt werden. Dass in Stelle des Wachspapiers auch Paraffinpapier verwendbar ist, unterliegt keinem Bedenken. Allem Vermuthen nach ist jede einzelne Pflasterstange einzuhüllen, denn nur auf diese Weise ist das Aneinanderkleben der Stangen zu verhüten.

Das aromatische Pflaster wird bei Kindern und Erwachsenen bei dyspeptischen Beschwerden auf die Magengegend oder den Unterleib gelegt.

Emplastrum Belladonnae.

Belladonnapflaster. *Emplâtre de belladone. Belladonna plaster.*

Nimm: Gelbes Wachs vier (4) Theile, Terpenthin und Olivenöl, von jedem einen (1) Theil. Nachdem sie geschmolzen und halb erkaltet sind, mische ihnen allmälig hinzu zwei (2) Theile gepulverte Tollkirschenblätter.

Es werde ein braun-grünes Pflaster.

Man bewahre es an einem trocknen Orte.

Vergleiche unter *Emplastrum Conii.*

Emplastrum Cantharidum ordinarium.

Spanischfliegenpflaster. Blasenpflaster. Emplastrum vesĭcatorĭum ordinarĭum. Empl. Cantharĭdum ordinarĭum. *Emplâtre de cantharides. Emplâtre vésicatoire ou épispastique. Blistering plaster. Vesicatory.*

Nimm: Grobgepulverte Spanische Fliegen zwei (2) Theile, gewöhnliches Olivenöl einen (1) Theil. Zusammengemischt werden sie einige Stunden in das Dampfbad gestellt und ihnen alsdann geschmolzen und gut gemischt vier (4) Theile gelbes Wachs und ein (1) Theil Terpenthin zugesetzt. Nach dem Erkalten rolle man das Pflaster zu Stangen aus.

Es sei ein beim Anfühlen fettiges, weiches Pflaster, mit grünlich glänzenden Partikeln gleichmässig durchsetzt.

Man bewahre es an einem trocknen Ort auf.

Dieses Cantharidenpflaster ist unverändert aus der Preuss. Pharmakopöe herübergenommen worden. Die vorgeschriebene Bereitungsweise ist allerdings eine rationelle und dazu angethan, ein wirksames Blasenpflaster zu liefern, nicht

aber nahmen die Verfasser der Pharmakopöe Notiz von den Ursachen, welche das Schimmeln des aufbewahrten Pflasters veranlassen. Die Beseitigung dieser Ursachen konnte in der That leicht mit der Bereitungsweise verbunden werden.

Das Cantharidenpflaster hat eine grosse Neigung zu schimmeln, daher hat man bei seiner Bereitung darauf zu sehen, dass seine Ingredienzien keine Feuchtigkeit enthalten. Das gelbe Wachs, besonders aber der gemeine Terpenthin enthalten stets mehr oder weniger Feuchtigkeit. Um diese daraus zu verdampfen, werden beide in dem vorgeschriebenen Verhältnisse zusammengeschmolzen und eine Stunde hindurch bei gelinder Wärme unter Umrühren erhitzt, so dass sie aber auch nicht anbrennen. Sicherer lässt sich diese Operation, nur in noch einmal so langer Zeit, im Wasserbade ausführen. Statt des gemeinen Terpenthins nimmt man besser Venetianischen, welcher kein Wasser enthält. Die nicht zu grob gepulverten Canthariden werden ½ Tag in einer Temperatur von 25—30° ausgebreitet getrocknet, bevor sie mit dem Baumöl gemischt im Wasserbade digerirt werden.

Das Cantharidenpflaster wird mit Oel ausgerollt. Das Ausrollen geht am leichtesten, wenn das an und für sich sehr weiche Pflaster völlig erkaltet ist und dann noch ungefähr einen halben Tag gestanden hat.

Wenn man Feuchtigkeit enthaltendes Cantharidenpflaster, wie man es nach der obigen Vorschrift der Pharmakopöe erhält, an einem nicht total trocknen Orte aufbewahrt, so schimmelt es. Wird aber das Pflaster über Aetzkalk aufbewahrt, so schimmelt es nicht, selbst wenn man es mit Wasser ausgerollt hat. In den Vorrathskasten stellt man eine hölzerne oder pappene Schachtel oder ein weissblechenes Kästchen, wie solches S. 400 bereits erwähnt ist, welches zu ¾ seines Rauminhaltes mit Aetzkalkstückchen gefüllt, dessen Deckel auch fein durchlöchert ist. Je nach der grösseren oder geringeren Trockenheit des Locals wird der Aetzkalk alle 4—8 Wochen erneuert.

Da das Pflaster nach obiger Vorschrift sehr weich ist, so eignet es sich wenig für den Handverkauf. Das Pflaster wird etwas consistenter, wenn man in Stelle des Terpenthins Kolophon nimmt.

Emplastrum Cantharidum perpetuum.

Immerwährendes Spanischfliegenpflaster. Emplastrum Cantharĭdum perpetŭum. *Emplâtre perpetuel de Janin. Vésicatoire de Janin.*

Nimm; Kolophon, gelbes Wachs, von jedem fünfzig (50) Theile, Terpenthin siebenunddreissig (37) Theile, Fichtenharz fünfundzwanzig (25) Theile, Talg zwanzig (20) Theile. Nachdem sie bei gelinder Wärme geschmolzen sind, setze ihnen hinzu achtzehn (18) Theile höchst fein gepulverte Spanische Fliegen und sechs (6) Theile höchst fein gepulvertes Euphorbium.

Es sei ein grünlich-schwarzes Pflaster.

Das immerwährende Spanischfliegenpflaster soll keine Blasen ziehen, sondern, so lange es auf der Haut liegt, diese röthen oder vielmehr auf diese einen fortwährenden Reiz ausüben. Dies ist nur dann möglich, wenn das Pflaster ge-

hörig starr und nicht sehr klebend ist. Klebt es fest an, so würde es, trotz des geringen beigemischten Cantharidenquantums, dennoch in den allermeisten Fällen Blasen ziehen. Das Pflaster der älteren Pharmakopöen entsprach in seiner Zusammensetzung der beabsichtigten allmäligen Wirkung, was man von dem Pflaster unserer Pharmakopöe nicht sagen kann. Dieses wird wie ein gewöhnliches Blasenpflaster wirken, vielleicht durchschnittlich in doppelt so langer Zeit.

Das immerwährende Spanischfliegenpflaster lässt sich auf einem beölten Pflasterbrett zu Stangen ausrollen. An einem nicht genügend trocknen Orte zeigt es dieselbe Unart wie das ordinäre Cantharidenpflaster, es bedeckt sich mit Schimmel, wenn man bei der Bereitung für die Beseitigung der Feuchtigkeit aus den Ingredienzien nicht hinreichend sorgt.

Emplastrum Cerussae.

Bleiweisspflaster. Froschlaichpflaster. Emplastrum album coctum. *Emplâtre de céruse. Emplâtre blanc cuit. Plastre of cerusse.*

Nimm: Höchst fein gepulverte Bleiglätte zehn (10) Theile, Olivenöl fünfundzwanzig (25) Theile. Man koche sie in einem kupfernen Kessel unter beständigem Umrühren und bisweiligem Eintröpfeln von warmem Wasser, bis die Bleiglätte gelöst ist. Alsdann setze man achtzehn (18) Theile höchst fein gepulvertes Bleiweiss hinzu und koche unter mässigem Eintröpfeln von warmem Wasser, damit es nicht an Feuchtigkeit fehle, bis ein Pflaster wird, welches man erkaltet in Stangen ausrollt.

Es sei weiss, schwer, hart, in mässiger Wärme zähe.

Die Darstellung dieses Pflasters gleicht der des *Emplastrum Lithargyri simplex*, auf welches ich verweise. Oel und durch ein Sieb geschlagenes Bleioxyd nebst etwas Wasser werden in einen blanken kupfernen Kessel gegeben, so dass dieser höchstens bis zu einem Drittel gefüllt ist, und über einem mässigen Kohlenfeuer unter fortwährendem Umrühren und öfteren kleinen Wasserzusätzen gekocht, bis das Bleioxyd in dem Oel gelöst ist. Dann setzt man das basische kohlensaure Bleioxyd (Bleiweiss), gleichfalls vorher durch ein Sieb geschlagen, damit es nicht Stücke enthält, hinzu, rührt fleissig um, und sowie die Temperatur 110° nahe kommt, tröpfelt man wieder in Pausen kleine Mengen Wasser hinein. Verursacht das eingetröpfelte Wasser ein Poltern, so muss man den Kessel sogleich vom Feuer nehmen, auf einen Strohkranz setzen und dann mit abgewendetem Gesicht nach und nach Wasser zusetzen. Wenn eine in kaltem Wasser erhärtete Probe des Pflasters sich kneten lässt und sich nicht mehr fettig und klebrig anfühlt, ist es zum Ausrollen (mit Wasser) fertig. Zum Ausrollen gehören ein sehr reines Pflasterbrett, reines Wasser und reine Hände.

Im Wasserbade lässt sich das Bleiweiss mit dem Oele nur schwer zu Pflaster verbinden. Neutrales kohlensaures Bleioxyd, welches zuweilen als Nebenprodukt gewonnen wird, verseift sich nicht mit dem Oel.

Die Darstellung des Bleiweisspflasters lässt sich dadurch sehr verkürzen, dass man fertiges einfaches Bleipflaster 30 Th. mit 6 Th. Olivenöl zusammenschmilzt, dann 18 Th. Bleiweiss zusetzt und kocht, wie oben angegeben ist.

Ist das Baumöl von guter Beschaffenheit und echt, so hält sich das Pflaster lange weiss. Man rollt es gewöhnlich zu dicken Stäben aus, die man je nach dem Verbrauch im Wasserbade schmelzt und in kleinere Stangen umformt. Das umgeschmolzene Pflaster giebt nämlich wieder schön weisse Stangen.

Das Bleiweisspflaster, nach der von der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift bereitet, wird nach längerem Liegen sehr hart und spröde und besteht aus einem Gemisch von basischem fettsaurem Bleioxyd und Bleicarbonat.

Emplastrum Conii.

Schierlingspflaster. Emplastrum Conīi. Emplastrum Cicūtae.
Emplâtre de cigüe.

Man bereite es aus dem gepulverten Schierlingskraute wie das Belladonnapflaster.

Gelbes Wachs 4 Th., Terpenthin und Baumöl, je 1 Th., werden geschmolzen und ihnen halb erkaltet nach und nach 2 Th. gepulvertes Schierlingskraut zugesetzt.

Die Pflaster mit den Kräuterpulvern schimmeln sehr leicht. Aus diesem Grunde müssen zu ihrer Bereitung Substanzen verwendet werden, die nicht nass sind oder Feuchtigkeit enthalten. Man hat daher das unter *Emplastrum Cantharidum ordinarium* Gesagte wohl zu beachten. Aus demselben Grunde ist es rathsam, hier keinen gewöhnlichen Terpenthin, der stets viel Feuchtigkeit enthält, sondern Venetianischen zu verwenden. Die zuzumischenden Kräuterpulver werden an einem lauwarmen Orte getrocknet und dann der geschmolzenen bis auf 80—70° C. erkalteten Pflastermasse zugesetzt. Im Uebrigen kann man auch diese Pflaster aus nur lufttrocknen Substanzen mischen und sogar mit Wasser ausrollen, wenn man sie über Aetzkalk aufbewahrt. Ist ein Pflaster mit Pflanzenpulver mit Schimmel beschlagen, so ist es dadurch nicht verdorben; man hat nur den Schimmel abzureiben.

Das Ausrollen mit Mohnöl ist nicht rathsam. Dieses Oel trocknet nach und nach ein und überzieht die Pflasterstangen mit einer harten Schicht, die sich nicht mehr der übrigen Masse gleichförmig untermalaxiren lässt.

Emplastrum Conii ammoniacatum.

Emplastrum Cicūtae cum Ammoniăco. Emplastrum Conīi ammoniacātum.

Nimm: Gepulvertes Ammoniakgummi, Meerzwiebelessig von jedem zwei (2) Theile. Nachdem man sie bei gelinder Wärme bis, zur Consistenz eines etwas zähen Breies eingedickt hat, vermische man sie innig mit neun (9) Theilen Schierlingspflaster.

Man rolle es in Stangen aus.

Es sei etwas weich, wenig zähe, im Bruche schmutzig-grün.

Dieses sehr selten noch gebrauchte Pflaster bereitet man in der Wärme des Dampfbades.

Emplastrum foetidum.

Stinkasantpflaster. Teufelsdreckpflaster. Emplastrum Asae foetidae. Emplastrum antihystericum s. anticolicum. *Emplâtre d'ase fétide. Emplâtre fétide ou antihystérique.*

Nimm: Gelbes Wachs und Fichtenharz, von jedem vier (4) Theile. Geschmolzen, colirt und halb erkaltet mische ihnen hinzu sechs (6) Theile gepulverten Stinkasant und zwei (2) Theile gepulvertes Ammoniakgummi, welche vorher im Dampfbade in vier (4) Theilen Terpenthin aufgelöst sind.

Es sei ein zähes, gelbliches Pflaster.

Dieses Pflaster ist kaum noch im Gebrauch. Bei seiner Darstellung verfährt man in ähnlicher Weise, wie unter *Emplastrum Ammoniăci* angegeben ist. Es wird gewöhnlich nicht ausgerollt, sondern in einen porcellanenen Topf ausgegossen und darin aufbewahrt. Kommt es zur Dispensation, so erwärmt man es im Wasserbade und giesst es nach dem Umrühren in der geforderten Quantität in ein Porcellantöpfchen oder eine Holzschachtel aus.

Emplastrum fuscum.

Schwarzes Mutterpflaster. Emplastrum Matris fuscum Ph. Saxon. *Onguent de la mère Thècle.*

Nimm: Höchst fein gepulverte Mennige zweiunddreissig (32) Theile, Olivenöl vierundsechszig (64) Theile. Koche in einem kupfernen Kessel unter beständigem Umrühren, bis sie eine schwarzbraune Farbe angenommen haben.

Alsdann setze hinzu gelbes Wachs sechszehn (16) Theile. Giesse aus in Papierkapseln.

Es sei von schwarzbrauner Farbe, weich und zähe.

Wenn die Zahlen 32—64—16 in 10—20 und 5 umgesetzt wären, so hätte man annehmen können, dass den Verfassern der Pharmakopöe die Einführung eines zehntheiligen Gewichtes bekannt gewesen wäre. Ueber die Darstellung dieses Pflasters findet man im folgendenden Kapitel die nöthigsten Erklärungen und Bemerkungen.

Emplastrum fuscum camphoratum.

Universalpflaster. Schwarzes Mutterpflaster. Nürnberger Pflaster. Hamburger Pflaster. Tafelpflaster. Chocoladenpflaster. Emplastrum nigrum s. universāle s. Norĭcum. Emplastrum fuscum Ph. Bor. Emplastrum Minii adustum.
Emplâtre de Nuremberg.

Nimm: Schwarzes Mutterpflaster hundert (100) Theile. Nach dem Schmelzen setze ihnen einen (1) Theil Kampfer, vorher in etwas Olivenöl aufgelöst, hinzu und giesse in Papierkapseln aus.

Es muss nach Kampfer riechen.

Die Pharmakopöe hat zwei Pflaster derselben Art aufgenommen, das eine ohne, das andere mit Kampfer, ersteres ist im Königreich Sachsen, letzteres im Königreich Preussen unter gleichem Namen dem Publicum bekannt. Beide Pflaster sind seit hundert Jahren nur Handverkaufsartikel und werden von den Aerzten kaum beachtet. Es wäre erwünscht, wenn man sich über die Deutschen Namen dieser Pflaster vereinigte, um den daraus etwa mit dem Publicum sich ergebenden Meinungsverschiedenheiten aus dem Wege zu gehen. Die Pharmakopöe giebt jedem dieser Pflaster den Namen „schwarzes Mutterpflaster“. Nach meinem Dafürhalten sollte man diesen Namen bei dem kampferhaltigen Pflaster streichen, weil er in Preussen überhaupt wenig im Gebrauch ist, und unter diesem Namen nur das nicht gekampferte Pflaster abgeben.

Die Vorgänge, unter welchen sich Bleioxyd mit den Fetten verbindet, sind unter *Empl. Lithargyri simplex* angegeben. Die Bereitung des Pflasters geschieht über freiem Feuer im kupfernen Kessel. Wird Mennige mit Baumöl ohne Wasserzusatz gekocht, so tritt ein verwickelter, schwer zu übersehender chemischer Process auf. Das Wasser, welches zur Bildung von Bleiseife nöthig ist, wird aus den Elementarbestandtheilen des Oels gebildet, wobei der Ueberschuss an Sauerstoff, welcher in der Mennige an Bleioxyd gebunden ist, gewiss keine müssige Rolle spielt. Präparirte und gesiebte Mennige und Baumöl werden in einem kupfernen Kessel, welcher nur zu 1/3 angefüllt sein darf, über einem gelinden Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel erhitzt, so dass die Mischung in eine schwache kochende Bewegung geräth. Es ist nicht ohne Vortheil, gleich beim Anfange der Arbeit eine geringe Menge Wasser zuzusetzen, um die Saponĭfication schneller einzuleiten. Es wird so lange gekocht, jedoch ohne allen Wasserzusatz, bis die Masse eine dunkelbraune Färbung angenommen hat und einige Tropfen derselben auf einem kalten glatten Eisenstücke zu einer leicht abzustossenden und ziemlich festen Masse erstarren. Die Mennige ist alsdann aufgelöst. Man setzt nun das Wachs hinzu, nimmt vom Feuer und mischt nach dem Zergehen des Wachses den Kampfer, welcher mit seiner doppelten Menge Oel zerrieben ist, unter Umrühren hinzu.

Beim längeren Aufbewahren bleicht dieses Pflaster aus, die Oberfläche wird heller, und die Bleichung dringt nach und nach bis in das Innere der Masse. Dies verhindert man, wenn man ungefähr 1/15 der Pflastermenge schwarzes Schiffspech zusetzt. Das Pflaster mit Kampfer wird in Blechkästen aufbewahrt.

Die Vorschrift zu einem sich gut conservirenden kampferhaltigen Mutterpflaster ist: Mennige 50 Th., Baumöl 100 Th., Wachs 25 Th., schwarzes Schiffspech 10 Th. und Kampfer 1,85 Th.

Emplastrum Galbani crocatum.

Emplastrum de Galbāno crocātum. *Emplâtre (ou rétinolé) de galbanum safrané.*

Nimm: Bleipflaster vierundzwanzig (24) Theile, gelbes Wachs acht (8) Theile. Nachdem sie geschmolzen und halb erkaltet sind, mische ihnen gereinigtes Mutterharz vierundzwanzig (24) Theile, vorher im Dampfbade in sechs (6) Theilen Terpenthin gelöst, hierauf gepulverten Safran einen (1) Theil, welcher mit einer kleinen Menge Weingeist zu einem Brei angerieben ist, hinzu.

Man rolle es in Stangen aus.

Es sei ein gelbbraunes und leicht weich werdendes Pflaster.

Das Ausrollen des Pflasters geschieht mittelst Wassers. An der Luft und dem Licht bleicht es, man hüllt es deshalb entweder in Paraffinpapier ein oder bewahrt es in Blechkästen auf.

Es ist zu tadeln, dass die Vorschrift dieses Pflasters sich dem zehntheiligen Gewicht nicht anschliesst und in dem Gewichtsverhältniss seiner Ingredienzien den Unzen- und Drachmentypus conservirt hat.

Emplastrum Hydrargyri.

Quecksilberpflaster. Emplastrum Hydrargyri. Emplastrum mercuriāle. *Emplâtre mercuriel. Plastre of mercury.*

Nimm: Quecksilber acht (8) Theile, Terpenthin vier (4) Theile Das Quecksilber reibe man mit dem Terpenthin nach Zusatz von etwas Terpenthinöl auf das Innigste zusammen, dann füge man allmälig unter beständigem Umrühren vierundzwanzig (24) Theile Bleipflaster und sechs (6) Theile gelbes Wachs, welche vorher zusammengeschmolzen worden sind, hinzu.

Es werde ein Pflaster, welches man nach dem Erkalten in Stangen ausrollt.

Es sei grau; mit blossem Auge dürfen darin keine Quecksilberkügelchen sichtbar sein.

Terpenthin ist das schlechteste Extinctionsmittel des Quecksilbermetalls, wenigstens lässt sich dieses damit nur bis zu einer gewissen Grenze, wo nämlich eine Loupe nicht mehr angewendet werden darf, zertheilen. Hat man unter

Zusatz von Terpenthinöl das Metall so extingirt, dass man in einer auf einer blanken Eisenfläche oder auf einem Stückchen Paraffinpapier dünn ausgestrichenen Lage der Mischung mit blossem Auge keine Quecksilberkügelchen unterscheiden kann, ist auch sofort die mässig warme und dickflüssige Mischung aus Bleipflaster und Wachs darunter zu mischen. Würde man dagegen das fertige Gemisch aus Terpenthin und Quecksilber einige Stunden stehen lassen, während welcher Zeit es starr wird, und dann das Pistill bewegen oder die Masse mit einem Spatel durchstechen, so treten sofort wiederum sichtbare Quecksilberkügelchen hervor.

Die Extinction geschieht in einem eisernen Kessel, wie er auch bei Bereitung der Quecksilbersalbe gebraucht wird, oder bei Darstellung kleiner Mengen Pflaster in einem Porcellanmörser oder einem eisernen Pillenmörser. Kupferne oder zinnerne Gefässe dürfen nicht angewendet werden (vergl. unter Quecksilbersalbe).

Emplastrum Hyoscyami.

Bilsenkrautpflaster. Emplastrum Hyoscyămi.

Man bereite es aus gepulvertem Bilsenkraute wie das Belladonnapflaster.

Hier würde die Commentation wie unter *Emplastrum Conĭi* lauten.

Emplastrum Lithargyri compositum.

Gummipflaster. Zugpflaster. Emplastrum Plumbi s. Lithargy̆ri compositum. Emplastrum diachy̆lon compositum. *Emplâtre diaçhylon gommé.*

Nimm: Bleipflaster vierundzwanzig (24) Theile, gelbes Wachs drei (3) Theile. Nachdem sie bei gelinder Wärme geschmolzen und dann halb erkaltet sind, setze man ihnen gepulvertes Ammoniakgummi, gepulvertes Mutterharz, Terpenthin, von jedem zwei (2) Theile, welche vorher im Wasserbade geschmolzen wurden, hinzu. Nach gehöriger Mischung rolle das erkaltete Pflaster in Stangen aus.

Es soll ein braungelbes zähes Pflaster sein.

Die Darstellung eines homogenen und schönen Gummipflasters ist keine schwierige, wenn man eben streng die gegebene Vorschrift befolgt. Die gepulverten Gummiharze sind an und für sich weder im Bleipflaster noch im Wachs, noch in der Mischung beider löslich, dagegen zum grösseren Theile im Terpenthin, welcher bekanntlich etwas wasserhaltig ist. Dieser geringe Wassergehalt befördert die Erweichung und Zertheilung in dem erwärmten und flüssigen

Harze. Man hat behauptet, dass sie auch im erwärmten Bleipflaster löslich seien; allerdings zum Theil, wenn das Bleipflaster noch Feuchtigkeit und Glycerin enthält, deren Menge ausreicht, die Gummiharze emulsionsähnlich zu zertheilen.

Die Gummiharze werden im Wasserbade in einem bedeckten Gefässe durch und durch erwärmt, bis sie die Consistenz einer Latwerge angenommen haben. Sind die Gummiharze über Aetzkalk ausgetrocknet oder haben sie durch lange Aufbewahrung ihren natürlichen Feuchtigkeitsgehalt verloren, so besprengt man sie mit wenigem Wasser. Den erweichten Gummiharzen setzt man den Terpenthin hinzu. Dieser schmilzt und lässt sich leicht mittelst eines erwärmten eisernen Spatels mit den erweichten Gummiharzen zusammenrühren. Bei noch unter dem Wasserkochpunkte stehenden Wärmegraden (bei 90 bis 100°) bilden die harzigen Theile der Gummiharze mit dem Terpenthin eine ziemlich klare Mischung. Der so beschaffenen Lösung der Gummiharze setzt man nun die geschmolzene, ungefähr 70 bis 80° C. heisse Mischung aus Bleipflaster und Wachs nach und nach unter Umrühren hinzu, nimmt das Gefäss aus dem Wasserbade und agitirt, bis das Ganze zu erstarren beginnt. Eine Bedingung, die sich eigentlich von selbst versteht und zur Darstellung eines guten Pflasters nothwendig ist, ist die, Gummiharze von bester Qualität zu verwenden. Eine andere empfehlenswerthe Methode, das Gummipflaster zu bereiten, besteht darin, die Gummiharze mit dem Terpenthin in Form einer Emulsion dem Bleipflaster zuzumischen. Die gereinigten Gummiharze werden, wie oben angegeben ist, im Wasserbade erweicht, im Terpenthin gelöst und mit $1/10$ von dem Gewichte der Gummiharzmenge heissen Wassers mittelst eines Spatels agitirt, bis die Mischung das Ansehen einer guten Gummiharzemulsion angenommen hat. Sie wird alsdann mit der flüssigen, aber nicht zu heissen Pflastermischung unter Umrühren bis zum Erstarren vereinigt. Das in dieser Art gewonnene Pflaster ist von vorzüglicher Beschaffenheit, aber heller an Farbe. Wenn zu dieser Arbeit kein sogenannter Dampfapparat zu Gebote steht, wird ein Wasserbad extemporirt oder wenigstens doch die Schmelzung der Gummiharze in einem Sandbade vorgenommen. Die Schmelzung über freiem Feuer auszuführen, ist immer etwas misslich, sie gelingt nur dem in dieser Arbeit Geübten. Ueber freiem Feuer und in einem metallenen Gefässe können bei aller Vorsicht leicht die Gummiharze überhitzt werden oder anbrennen, so dass sie sich im Terpenthin griesicht oder als schwarze oder braune Körnchen absondern und nach dem Einrühren in die Pflastermasse dem Pflaster ein schlechtes Ansehen geben. Ein Coliren des geschmolzenen Pflasters durch Werg zur Entfernung dieser Körnchen nützt wenig.

Schmilzt man Gummipflaster im Wasserbade um, so verliert es nichts an seinem Aussehen, wird es aber über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, so scheiden sich die gummigen Theile in körniger Form aus und das Pflaster wird unansehnlich. Man hat daher eine Schmelzung des Gummipflasters über freiem Feuer zu vermeiden. Mit Wasser wird das Pflaster zu Stangen ausgerollt. Mit der Zeit trocknet es aus und wird spröde. Das Publikum fordert häufig ein stärker braun gefärbtes Pflaster. Für diesen Fall kann man präparirten braunen Ocher untermischen.

Emplastrum Lithargyri molle.

Weisses Mutterpflaster. Emplastrum Matris album Ph. Saxon.

Nimm: Bleipflaster drei (3) Theile, Schweinefett zwei (2) Theile, Talg und gelbes Wachs, von jedem einen (1) Theil.

Nach dem Schmelzen werden sie durchgeseiht und in Tafeln ausgegossen.

Es sei ein etwas gelbliches Pflaster.

Wenn man ein reines, d. h. von groben Schmutztheilen nicht durchsetztes Wachs anwendet, ist das Durchseihen der Pflastermasse eine sehr überflüssige Operation. Die Erwähnung derselben ist wahrscheinlich aus Versehen in den Text gerathen.

Emplastrum Lithargyri simplex.

Bleipflaster. Emplastrum Plumbi simplex. Emplastrum diachy̆lon simplex. *Emplâtre simple. White diachylon.*

Nimm: Olivenöl, Schweinefett und höchst fein gepulverte Bleiglätte, zu gleichen Theilen.

Koche sie bei mässigem Feuer unter anhaltendem Umrühren mit einem Spatel und unter bisweiligem Eintröpfeln von etwas warmem gemeinem Wasser, bis ein Pflaster wird, welches man in Stangen ausrollt.

Es sei weiss, zähe, nicht fettig und enthalte kein ungelöstes Bleioxyd.

Geschichtliches.

Die alten Griechen bereiteten schon Bleipflaster, indem sie das Bleioxyd und Fett mit Pflanzensäften (διὰ χυλῶν, mit Saft) zu Pflaster kochten.

Darstellung des Bleipflasters.

Werden Fette oder fette Oele mit Basen, wie Kali, Natron, Bleioxyd, Kalkerde etc., und Wasser gekocht oder unter Einfluss der Wärme behandelt, so werden Verbindungen erzeugt, welche man Seifen nennt. Der Vorgang heisst Verseifung oder Saponification. Im gemeinen Leben pflegt man die Verbindungen der Fettsäuren mit den Alkalien Seifen, mit den Metalloxyden aber Pflaster zu nennen.

Die Darstellung des Bleipflasters kann auf dreierlei verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Erstens durch Kochen der Mischung aus Bleioxyd, Fettsubstanz und Wasser über freiem Feuer; oder zweitens durch Digestion derselben im Wasserbade; drittens durch Zersetzung einer Oelnatronseife mit einer Bleizuckerlösung.

Die älteste, am meisten befolgte und auch von der Pharmakopöe aufgenommene Darstellungsweise ist die Kochung von Bleiglätte und Fettsubstanz über freiem

Feuer. In einen blankgescheuerten kupfernen Kessel giebt man 10 Th. (Pfund) reines Baumöl und 10 Th. (Pfund) Schweinefett, so dass davon nicht mehr als ungefähr der 8. Theil des Rauminhaltes des Kessels ausgefüllt wird, setzt den Kessel auf einen Windofen und heizt mittelst eines mässigen Kohlenfeuers. Sobald das Fett bis ungefähr 110° C. erhitzt ist, was man daran erkennt, wenn hineingespritztes Wasser ein Prasseln erzeugt, nimmt man vom Feuer und setzt 10 Th. (Pfd.) vorher durch ein feines Sieb geschlagene Bleiglätte und dann 1 Pfund heisses Wasser hinzu. Nachdem Oel, Bleiglätte und Wasser gut durcheinander gerührt sind, wird der Kessel wieder über das Feuer gesetzt und das Gemisch unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen, an seinem unteren Ende glatten und breiten Spatel ins Kochen gebracht und darin unterhalten. Ein Ansetzen der schweren Bleiglätte an den Boden des Kessels hat man sorgfältig zu verhüten. Nach Verlauf einer Viertelstunde setzt man nun von 5 zu 5 Minuten jedesmal ungefähr 40—50 Gm. warmes destillirtes Wasser hinzu. Das Umrühren und Kochen wird ohne Unterbrechung fortgesetzt. Lässt sich nach dem Zusatze von Wasser ein starkes Poltern und Knacken hören, so ist dies auch ein Zeichen einer hohen Temperatur. Man nimmt sogleich den Kessel vom Feuer und rührt mit abgewendetem Gesicht um, weil in einem solchen Falle das plötzlich in Dampf verwandelte Wasser die Pflastermasse umherschleudern kann. Unter Umrühren setzt man kleine Mengen Wasser hinzu und, wenn das Poltern nachlässt, setzt man wieder aufs Feuer und fährt im Zusetzen von Wasser und im Umrühren fort. Sehr bequem und sicher verfährt man, wenn man aus einem Wasserreservoir, mit Hilfe eines Zapfhahnes das Wasser tropfenweise in langsamem Tempo in die Pflastermasse fallen lässt.

Die anfänglich röthliche Mischung geht allmälig in eine weisslich-graue, zuletzt in eine weissliche über. So lange sie hinreichend Wasser enthält, schäumt sie hoch auf, anfänglich in kleinen, später aber, wenn die Verseifung vorschreitet, in grösseren Blasen. Die Temperatur der kochenden Masse steht mit der Menge des zugesetzten Wassers im Verhältniss. Sie steigt um so höher, je weniger Wasser die Pflastermasse enthält. Steigt sie auf 120°, so ist dies ein Beweis, dass Wasser zugesetzt werden muss. Nach 2—2½ Stunden ist die Pflasterbildung beendigt. Man erkennt dies, wenn man einige Tropfen der flüssigen Masse in kaltes Wasser tröpfelt und die erkalteten Tropfen zwischen den Fingern knetet. Ist die Masse nicht mehr klebrig, zeigt sie sich vielmehr vollkommen plastisch, so hat sie auch die gehörige Consistenz. Man nimmt nun den Kessel vom Feuer und giesst, nachdem er etwas erkaltet ist, kaltes Wasser hinein, sticht die Masse von der Kesselwandung los, malaxirt sie und rollt sie mit sehr reinen Händen auf einem reingescheuerten Pflasterbrette zu einigen dünnen, zumeist aber zu dicken Stangen aus.

Die Hauptpunkte, welche man bei der Darstellung des Bleipflasters auf die so eben beschriebene Weise zu beachten hat, will ich hier kurz zusammenstellen. Das Baumöl und die Bleiglätte müssen von guter Qualität sein, ersteres sei recht klar und nicht verfälscht mit anderen Oelen, die gemeiniglich später gelblich werdende Pflaster geben, letztere recht fein gepulvert und präparirt, auch frei von Minium und, wenn es sein kann, frei von metallischem Blei. Die käufliche präparirte Bleiglätte enthält zusammengebackene Klümpchen oder Körner, welche sich sehr schwierig, oft auch gar nicht zerkochen lassen. Desshalb muss sie vor ihrer Verwendung durch ein Sieb geschlagen werden. Während des Kochens, besonders so lange die Masse noch eine röthliche oder gelbgraue Färbung zeigt, wird anhaltend, jedoch ohne alle Hast, vielmehr in ruhigem Tempo umgerührt, damit die Bleiglätte sich nicht absetzen kann. Ist ihr dies möglich, so veranlasst sie nicht nur ein Anbrennen, sie bildet am Boden

des Kessels Rinden, welche sich schwierig zerkochen lassen und das Pflaster stückig machen.

Während des Erhitzens oder Kochens der Masse darf es dieser nie an Wasser fehlen. So lange die Masse blasig aufschäumt, Wasserdämpfe entweichen oder die entweichenden Dämpfe keinen stechenden Geruch haben, ist auch noch Wasser darin genügend vorhanden. Ist dieses nicht mehr vorhanden, so fällt die Masse auf ihr ursprüngliches Volum zurück, erreicht einen hohen Wärmegrad und die entweichenden Dämpfe riechen stechend und unangenehm. Tröpfelt man Wasser hinzu, so entsteht sogleich ein heftig polterndes und knatterndes Geräusch. So weit muss man es jedoch nie kommen lassen, wenn es sich um die Darstellung eines vorzüglich weissen Pflasters handelt. Dem ungeübteren Arbeiter ist anzurathen, lieber etwas mehr Wasser zuzusetzen als zu wenig. Die Arbeit wird dadurch nur insofern erschwert, als eine halbe bis ganze Stunde länger gekocht werden muss. Dies nenne ich keinen Verlust, wenn man den Zweck sicherer erreicht. Ist die Masse ins Kochen gebracht, so bedarf es nur eines sehr gelinden Feuers, sie darin zu unterhalten.

Es kommen Fälle vor, dass die Bleiglätte sich schwierig mit dem Oel verseift. Ursache ist entweder, dass sie nicht gehörig fein gepulvert ist, oder dass sie Mennige enthält. Enthält sie viel kohlensaures Bleioxyd, so nimmt die Masse sehr langsam Pflasterconsistenz an, weil die Fettsäuren nur allmälig auf diese Verbindung zersetzend einwirken. In einem solchen Falle muss man etwas mehr Bleiglätte verwenden. PH. BOR. ed. VII schrieb eine von Kohlensäure befreite Bleiglätte vor. Zwar verseift sich basisch-kohlensaures Bleioxyd etwas schwieriger, es kommt aber dieser hier nur geringfügige Umstand nicht in Betracht gegenüber der schwierigen Entfernung der Kohlensäure aus dem Bleioxyd. Wird dieses nämlich erhitzt, so ist der Punkt, wo die Kohlensäure entweicht und die Bildung von Mennige (*Minium*) beginnt, schwer zu treffen, oder man müsste die Erhitzung bis zum glasigen Schmelzen des Bleioxyds treiben. Dann erhält man zwar ein kohlensäure- und mennigefreies Bleioxyd, aber das Absondern der glasigen Masse aus dem Gefäss und das Pulvern derselben sind unangenehme Arbeiten. Mennige ist ein Bleioxyd, das sich unendlich schwer verseift, basisch-kohlensaures Bleioxyd dagegen verseift sich nur etwas schwerer als reine Bleiglätte und bleibt ohne Einfluss auf Aussehen und Güte des zu gewinnenden Präparats. Da das Brunnenwasser schwefelsaure und kohlensaure Salze und auch Kohlensäure enthält, welche einen Theil der Bleiglätte in schwefelsaures und kohlensaures Bleioxyd verwandeln und in dieser Form der Einwirkung der Fettsäuren entziehen, so ist es passender, zum Zugiessen destillirtes Wasser zu verwenden.

Die Pflastermischung wird befördert, wenn man Bleiessig oder Bleizucker mit der Bleiglätte zugleich in das heisse Oel schüttet. Auf 50 Th. Fett nimmt man ungefähr 1 Th. Bleizucker. Ein auf diese Weise bereitetes Pflaster fällt vorzüglich weiss aus.

Die andere Darstellungsweise des Bleipflasters besteht in der Digestion des Bleioxyds mit Fett und Wasser im Wasserbade. Sie wird an vielen Orten befolgt, wo ein sogenannter Dampfapparat zu Gebote steht. In einen im Wasserbade hängenden Kessel giebt man zuerst die Fettsubstanz und das Wasser, und sowie sie bis zu einer Temperatur von ungefähr 90° erwärmt sind, setzt man die Bleiglätte zu und rührt gut durcheinander. Das Umrühren wird nach dem Eintragen der Bleiglätte eine Stunde anhaltend fortgesetzt und am ersten Tage sehr oft wiederholt. Da hier ein Anbrennen und Uebersteigen der Masse nicht stattfinden kann, so darf der Kessel auch zur Hälfte angefüllt sein, und das Umrühren kann, wenn die Seifenbildung eingetreten ist, nach längeren Pausen geschehen. Die Verdunstung des Wassers findet hier langsamer statt, so dass

man nur alle 4 bis 5 Stunden wenig Wasser zuzusetzen nöthig hat. In 30 bis 70 Stunden, je nachdem das Wasserbad mehr oder weniger anhaltend geheizt wird, ist die Arbeit beendigt.

Statt des Baumöls und Schweinefetts hat man auch andere Fettsubstanzen, wie Rüböl, Oleïnsäure (Oleïn des Handels), in Anwendung gebracht, die Erfahrung hat jedoch herausgestellt, dass man mit Baumöl oder mit einem Gemisch aus Schweinefett und Baumöl das geschmeidigste und weisseste Pflaster herstellen kann. Zu den farbigen Pflastercompositionen eignet sich ein aus raff. Rüböl bereitetes Pflaster sehr gut. Frisch ist es vorzüglich weiss, aber schon nach einigen Wochen der Aufbewahrung wird es auf der Oberfläche gelb und innen grau. Mit der Zeit wird es sehr spröde. Dieses Pflaster bereitet man desshalb aus 40 Th. Bleioxyd und 80 Th. Rüböl. Schweinefett allein giebt ein wenig geschmeidiges und mehr graues Pflaster. Die Oleïnsäure, welche als Nebenproduct bei der Stearinkerzenbereitung gewonnen wird und dem Preise nach dem raffinirten Rüböl sehr nahe steht, giebt ein weissliches Pflaster, 10 Th. Bleiglätte, 18 Th. Oleïnsäure und 2 Th. Wasser zusammengekocht geben in einer halben Stunde ein consistentes Pflaster (vergl. auch unter *Emplastrum adhaesivum*).

Die dritte Bereitungsmethode des Bleipflasters hat nur einen theoretischen Werth. Werden Lösungen von Venetianischer Seife (margarinsaurem und oleïnsaurem Natriumoxyd) mit essigsaurem Bleioxyd gemischt, so wird essigsaures Natron erzeugt, welches im Wasser gelöst bleibt, und margarinsaures und oleïnsaures Bleioxyd oder Bleipflaster, welches sich unlöslich abscheidet. Durch Abwaschen und Malaxiren mit kaltem Wasser wird es in den Zustand versetzt, sich zu Stangen ausrollen zu lassen. Es ist nur frisch von weisser Farbe und geschmeidiger Consistenz, wird später aber gelb und brüchig. Diese Darstellung ist kostspielig und das Präparat von dem durch Kochung erhaltenen Pflaster ganz verschieden.

Aethiologie der Bleipflasterbildung.

Wird Bleioxyd, Bleiglätte (PbO) mit Baumöl, welches als margarin- und oleïnsaures Glycerin, oder mit Schweinefett, welches als stearinsaures und ölsaures Glycerin angesehen werden kann, bis zu 200° C. erhitzt und gekocht, so tritt keine Seifenbildung ein. Erst bei einer über 200° hinausgehenden Temperatur wird Bleioxyd gelöst und allmälig eine unvollkommene Seife gebildet. Es entzieht das Bleioxyd hierbei dem Glycerin Wasserbestandtheile und Producte wie solche bei der trockenen Destillation auftreten, entweichen. Wird dagegen frisch gefälltes feuchtes Bleioxydhydrat mit dem Fett bei einer den Kochpunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur behandelt, so tritt sogleich der Seifenbildungsprocess ein und in sehr kurzer Zeit erhält man ein weisses Pflaster, aus welchem Glycerin ausgewaschen werden kann. Das Bleioxyd gewinnt dadurch, dass es bei Gegenwart von Wasser in Bleioxydhydrat übergeht, an basischer Thätigkeit, und bewirkt das Zerfallen der Fettsubstanz in Fettsäuren, mit denen es in Verbindung tritt, und in Glycerin. Das Pflaster wird daher um so schneller fertig, je schneller das Bleioxyd in den Hydratzustand hierbei übergeführt werden kann. Daher macht man auch wohl einen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, welches bei Gegenwart von Wasser das Bleioxyd disponirt in den Hydratzustand überzugehen, um damit ein vielfach basisches essigsaures Bleioxyd zu bilden. Dieses basische Bleisalz giebt einen Theil seines Bleioxydhydratgehaltes an die Fettsäuren des Oels ab, und nimmt aufs Neue eine entsprechende Menge Bleioxyd auf, um denselben Process zu wiederholen. Das 1½fache basische essigsaure Bleioxyd giebt jedoch nur sehr schwierig Bleioxydhydrat zur Pflasterbildung ab. Desshalb muss man etwas mehr Bleiglätte dem Oele zusetzen, wenn ein Bleizuckerzusatz geschieht.

In dem Verhältnisse, in welchem die Pharmakopöe Bleioxyd mit Fettsubstanz zu Pflaster kochen lässt, bleibt ein Theil der letzteren unverseift, welcher die Geschmeidigkeit der Verbindung unterhält. Aus je 10 Theilen Bleiglätte, Baumöl und Schweinefett erhält man circa 31 Th. Pflaster. Enthielt die Bleiglätte viel metallisches Blei, so muss man dieses in dem im Wasserbade einen Tag im geschmolzenen Zustande erhaltenen Pflaster absetzen lassen.

Emplastrum Meliloti.

Melilotenpflaster. Emplastrum Melilōti. *Emplâtre de mélilot.*

Es werde aus dem gepulverten Steinklee wie Belladonnapflaster bereitet.

Die Commentation zum Melilotenpflaster gleicht der unter *Emplastrum Conīi* gegebenen.

Emplastrum Mezerei cantharidatum.

Drouot'sches Pflaster. Emplastrum Mezerēi cantharidātum. Emplastrum Drouōti. Taffētas vesīcans. *Taffetas vésicant ou épispastique (au garou).*

Nimm: Grobgepulverte Spanische Fliegen dreissig (30) Gm., zerschnittene und zerquetschte Kellerhalsrinde zehn (10) Gm. und Essigäther hundert (100) Gm. Macerire unter öfterem Umschütteln acht Tage hindurch und presse dann aus. In der filtrirten Flüssigkeit löse auf Sandarak vier (4) Gm., Elemi und Kolophon, von jedem zwei (2) Gm. Diese Lösung wird mittelst eines Pinsels auf ausgespanntes Seidenzeug in der Grösse von dreitausend (3000) Quadratcentimetern, welches vorher mit einer Lösung, aus Hausenblase zwanzig (20) Gm., destillirtem Wasser zweihundert (200) Gm. und Weingeist fünfzig (50) Gm. bereitet, überzogen ist, aufgetragen.

Vorschriften zu dem blasenziehenden oder DROUOT'schen Pflaster giebt es in Menge, aber keine derselben liefert ein Sparadrap, welches die Signatur „gut" verdiente.

Das nach vorstehender Vorschrift und ähnlichen verbesserten Vorschriften bereitete Pflaster hat nämlich die Untugend, zusammengerollt an einander oder an das Paraffinpapier anzukleben oder in grösseren oder kleineren Partien abzuschilfern oder abzublättern. Die Ursache dieser Untugenden ist hauptsächlich das fette Oel, welches der Essigäther den Canthariden entzieht. Fettes Oel macht in Mischung mit den Harzen diese klebrig und stört die Adhaesion zwischen Harz- und der Fischleimschicht. Die bessere Vorschrift, welche ich auch in mein *Manuale pharmaceuticum* aufgenommen habe, ist folgende:

Nimm: gepulv. Canthariden 30,0. Uebergiesse mit Schwefelkohlenstoff 60,0, macerire und gieb das Ganze in einen Verdrängungsapparat und lauge darin die Canthariden noch mit 120,0 Schwefelkohlenstoff aus. Das Cantharidenpulver wird nun auf einem Teller ausgebreitet, ohne Wärmeanwendung trocken gemacht und hierauf mit 90,0 Essigäther acht Tage macerirt, dann ausgepresst, und die Colatur filtrirt. Das rückständige Cantharidenpulver wird nun nochmals mit einer aus 10,0 Seidelbastrinde und 40,0 Essigäther bereiteten Tinktur drei Tage macerirt, hierauf ausgepresst und die Colatur filtrirt. Die vorhin gesammelte und die letztere filtrirte Colatur werden gemischt und darin 3,0 Sandarak, 5,0 Mastix, 0,5 Vened. Terpenthin und 0,3 Copaivabalsam gelöst (wenn nöthig filtrirt). Mit dieser Lösung werden nun 3000 Q.-Ctm. schwarzer Taffent bestrichen, welcher vorher mit einer Lösung aus 18,0 Hausenblase, 180,0 Wasser und 40,0 Weingeist überzogen ist. Durch Schwefelkohlenstoff wird das fette Oel gelöst und beseitigt, nicht aber das Cantharidin, für welches Schwefelkohlenstoff kein Lösungsmittel ist.

Vor der Application des Blasentaffents wird dieser mit Weingeist schwach genetzt, damit die harzige Schicht erweicht und auf die Haut gelegt auch klebt. Obgleich er in einem cylindrischen Blechgefäss aufbewahrt wird, so büsst er doch bei längerer Aufbewahrung an seiner vesicatorischen Wirkung ein. Es ist daher rathsam, über das Quantum der Canthariden noch hinauszugehen.

Die Darstellung und das Bestreichen des Taffents geschieht in ähnlicher Weise wie unter *Emplastrum adhaesivum Anglicum* angegeben ist, ein Bestreichen der Rückseite mit Benzoëtinktur ist jedoch zu unterlassen.

Emplastrum Minii rubrum.

Rothes Mennigeplaster. Emplastrum s. Ceratum de Minio rubrum. *Emplâtre de minium camphré.*

Nimm: Gelbes Wachs und Talg, von jedem hundert (100) Theile und Provenceröl vierzig (40) Theile. Nachdem sie geschmolzen und dann halb erkaltet sind, mische ihnen hinzu hundert (100) Theile höchst fein gepulverte Mennige und drei (3) Theile Kampfer, welchen man vorher mit sechzig (60) Theilen Provenceröl durch Zusammenreiben gemischt hat.

Es werde eine gleichmässige Masse, welche man in Papierkapseln ausgiesst.

Es sei von rother Farbe und rieche nach Kampfer.

Ein Pflaster, welches selbst im Handverkauf kaum vorkommt.

Emplastrum opiatum.

Opiumpflaster. Hauptpflaster. Emplastrum cephalicum. *Emplâtre d'opium composé. Emplâtre calmant ou céphalique ou temporal.*

Nimm: Elemi acht (8) Theile, Terpenthin fünfzehn (15) Theile, gelbes Wachs fünf (5) Theile. Bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen und dann durchgeseiht mische man ihnen gepulverten Weihrauch acht (8) Theile, gepulverte Benzoë vier (4) Theile, gepulvertes Opium zwei (2) Theile, Peruvianischen Balsam einen (1) Theil hinzu, damit ein Pflaster werde.

Es sei braun und zähe.

Die Vorschriften der früheren Pharmakopöen lieferten ein bald nach der Bereitung hart und brüchig werdendes Pflaster, welches auch schlecht klebte. In meinen früheren Commentaren machte ich schon auf einen geringen Wachszusatz aufmerksam, welcher Vorschlag in der vorstehenden Vorschrift in Ausführung gekommen ist.

Emplastrum oxycroceum.

Safranpflaster. Oxycroceumpflaster. Emplastrum Galbani rubrum.

Nimm: Gelbes Wachs, Kolophon und Fichtenharz, von jedem sechs (6) Theile. Bei gelindem Feuer geschmolzen und durchgeseiht setze ihnen hinzu gepulvertes Ammoniakgummi und gepulvertes Mutterharz, von jedem zwei (2) Theile, vorher gelöst in drei (3) Theilen Terpenthin. Alsdann mische hinzu gepulverten Mastix, gepulverte Myrrhe, gepulverten Weihrauch, von jedem zwei (2) Theile und gepulverten Safran einen (1) Theil, welche vorher zusammengerieben sind. Das Pflaster wird zu Stangen ausgerollt.

Es sei rothbraun und zähe.

Dieses Pflaster, welches von den Aerzten nicht gebraucht wird und dem Publikum zu theuer ist, wird in Betreff der Gummiharze in ähnlicher Weise wie *Empl. Lithargyri comp.* bereitet. Für den Handverkauf giebt man ein Harzpflaster mit gebranntem Ocher oder Colcothar gefärbt, welches billiger ist und dieselben Heildienste leistet.

Emplastrum Picis irritans.

Reizendes Pechpflaster. Emplastrum Picis irrĭtans.

Nimm: Fichtenharz zweiunddreissig (32) Theile, gelbes Wachs und Terpenthin, von jedem zwölf (12) Theile. Nach dem Schmelzen im Wasserbade mische ihnen drei (3) Theile höchst fein gepulvertes Euphorbium hinzu.

Es werde ein gelbes Pflaster.

Man giesst das Gemisch in kleine Holzschachteln oder Porcellantöpfchen zu circa 25,0 Gm. aus. Auch diese Vorschrift vermochte sich nicht in den Quantitätsverhältnissen der Bestandtheile dem zehntheiligen Gewicht zu nähern.

Emplastrum saponatum.

Seifenpflaster. Emplastrum saponātum. *Emplâtre de savon. Soap-plaster.*

Nimm: Bleipflaster zweiundsiebenzig (72) Theile und gelbes Wachs zwölf (12) Theile. Bei gelindem Feuer geschmolzen und dann halb erkaltet mische ihnen unter Umrühren hinzu gut getrocknete gepulverte Oelseife sechs (6) Theile und einen (1) Theil Kampfer, welcher in etwas Olivenöl gelöst ist. Das erkaltete Pflaster rolle man in Stangen aus.

Es sei weisslich, etwas weich und nicht schlüpfrig.

Lässt man das Seifenpflaster soweit erkalten, dass es zwischen den Händen knetbar ist, so kann man es mit Wasser ausrollen, ohne ein Auflösen der Seife oder ein Schlüpfrigwerden des Pflasters befürchten zu müssen. Das Pflaster einiger älterer Pharmakopöen enthielt keinen Kampfer. Aufbewahrt wird das Seifenpflaster in länglichen Blechkästen.

Emulsiones.

Emulsionen.

Die Samen-Emulsionen werden, wenn nicht ein anderes vorgeschrieben ist, bereitet aus einem (1) Theile Samen und einer solchen Menge Wasser, dass die Colatur zehn (10) Theile beträgt.

Die Oel-Emulsionen werden, wenn nicht ein anderes ausdrücklich vorgeschrieben ist, bereitet aus irgend einem Oele zwei (2) Theilen, gepulvertem Arabischem Gummi einem (1) Theile und destillirtem Wasser siebenzehn (17) Theilen.

Nota: Wenn nicht etwa ein anderes Oel vorgeschrieben ist, so werde zur Bereitung einer Oelemulsion stets Mandelöl genommen.

Mit Emulsion, *emulsio*, bezeichnet man eine jede künstlich dargestellte flüssige Mischung mit Wasser, in welcher ölige oder harzartige Stoffe sich in so kleinen Partikeln in Suspension befinden, dass sie wie Milch aussieht. Man gewinnt diese Mischungen direct, wie die Samenemulsionen, Gummiharzemulsionen, oder indirect und zwar durch Beihilfe eines Zwischenmittels *(emulgens)*, gewöhnlich des Arabischen Gummis, z. B. die Oel-, Wachs-, Walrath-, Balsam- und Harzemulsionen. Zur Bequemlichkeit der Aerzte beim Verschreiben und zur Einführung eines dem heut gültigen zehntheiligen Gewicht sich anpassenden Verhältnisses der Bestandtheile der gebräuchlichsten Emulsionen hat die Pharmakopöe Vorschriften gegeben. Früher bei Gültigkeit des Unzengewichts war es Usus, auf 1 Unze (8 Drachmen) Emulsion eine Drachme der zu emulgirenden Substanz zu verwenden.

Samenemulsionen.

Samenemulsionen werden aus Pflanzensamen, welche fettes Oel enthalten, dargestellt, wie z. B. aus den Mandeln, dem Mohnsamen, Hanfsamen. Zu ihrer Darstellung wird der Pflanzensamen einige Male mit Wasser durchmischt und abgewaschen, um den daran hängenden Staub zu entfernen. Diese Operation ist schnell geschehen und wird in dem Mörser, worin das Emulgiren vorgenommen werden soll, ausgeführt. Zur Darstellung der Samenemulsion hat man besondere Mörser, Emulsionsmörser, entweder aus weissem Marmor oder besser aus einer für diesen Zweck besonders componirten, sehr harten Porcellanmasse bestehend, mit Pistill aus Buchsbaumholz. In den gewöhnlichen Mörsern, aus Messing oder Gusseisen wird eine Samenemulsion stets etwas von dem Metall aufnehmen, und in eisernen Mörsern nimmt sie ein schmutziges Aussehen an. Der im Mörser abgewaschene Samen wird noch mit einigen Tropfen Wasser (auf 10,0 Gm. Samen 1,0 Wasser) übergossen und nun unter Zerstossen und Reiben vermittelst des Pistills zermalmt, bis eine herausgenommene Probe zwischen den Fingern keine fühlbaren Stückchen des Sameneiweisskörpers wahrnehmen lässt. Der Samen bildet nun eine Teigmasse, welche unter allmäligen Zusätzen von Wasser (Infusum, Decoct) zertheilt und damit gemischt wird. Dann wird die Mischung colirt, entweder durch Colatorien aus reiner, locker gewebter Leinwand oder aus sogenanntem Müllertuch. Durch die in dem Samen enthaltenen Eiweiss- und Schleimstoffe wird das in Begleitung dieser Stoffe vorhandene fette Oel in Gestalt mikroskopischer Tröpfchen umhüllt und im Wasser schwebend erhalten. Wird der Samen unangefeuchtet fein gestossen und zerrieben, so wird auch ein Theil des Oels in etwas grösseren Tröpfchen ausgepresst, welche sich zwar anfänglich emulsionsähnlich mit dem Wasser mischen lassen, sich in der Ruhe aber schneller in Form eines fetten Rahmes abscheiden. Eine Emulsion aus Mandeln oder Mohnsamen bildet eine völlig weisse Flüssigkeit wie Kuhmilch. Der Mohnsamen ist sehr hart. Um die Samenkörner zu erweichen, ist es gut, ihn mit heissem, statt mit kaltem Wasser abzuwaschen.

Aus 1 Th. Samen sollen 10 Th. Emulsion bereitet werden. Als Colaturverlust rechnet man halb so viel als das Gewicht des Samens beträgt; 1 Th. Samen emulgirt man daher mit $10^1/_2$ Th. Wasser. Lycopodiumemulsion wird nicht colirt.

Dieses Verhältniss von 1 zu 10 der zu emulgirenden Samenquantität zur

Colaturmenge findet nur Anwendung bei Mandeln-, Mohnsamen- und Hanfsamen-emulsionen. Bei Emulsionen aus Samen und Früchten, welche der Tabula C. angehören, wie *Semen Hyoscyami*, *Semen Crotonis*, *Semen Cataputiae* etc. hat der Arzt die Colaturmenge anzugeben.

Oelemulsionen.

Unter Oelemulsionen versteht die Pharmakopöe Mischungen aus Wasser und irgend einem fetten Oele, welches mit Hilfe von Arabischem Gummi in so kleine Tröpfchen zertheilt ist, dass die Mischung einer Milch gleicht und sich in der Ruhe während mehrerer Stunden nicht schichtet. Zur Darstellung einer Oelemulsion ist es wesentlich, Oel, Arabisches Gummi und Wasser in einem gewissen und bestimmten Verhältniss zu mischen. Wird z. B. eine geringere Menge Arabischen Gummis, als der vierte Theil des Oelquantums beträgt, zur Mischung verwendet, so findet entweder eine Emulgirung nicht statt, oder die Emulsion ist wenig dauernd und setzt schon nach kurzer Zeit einen öligen Rahm ab, andererseits nimmt man zur Erzeugung eines guten Emulsums nie mehr als die Hälfte des Oelquantums an Gummi und setzt das übrige etwa vom Arzte noch vorgeschriebene Gummi als Mucilago der fertigen Emulsion hinzu. Das bereits vor circa 23 Jahren von HAGER angegebene Mengenverhältniss zur sicheren Gewinnung eines Emulsums ist vom Wasser die Hälfte der Summe der Gewichtsmengen des Gummis und Oels, vom Gummi ein Viertel bis zur Hälfte der Gewichtsmenge des Oels. Sollen z. B. 20,0 Gm. Mandelöl mit der geringsten Menge Arabischem Gummi emulgirt werden, so wäre diese geringste Menge 5,0 Gm.; dazu sind also erforderlich 12,5 Gm. Wasser. Das gebräuchlichste Verhältniss des Gummis zum Oele, welches auch die Pharmakopöe aufgenommen hat, ist 2 zu 4, mithin tritt für das Wasser die Verhältnisszahl 3 hinzu.

Die Darstellung eines Emulsums aus Oel geschieht in folgender Weise: Man giebt das Arabische Gummi als feines Pulver in einen geräumigen Mixturmörser, giesst das Wasser dazu, mischt beide durch Agitiren mit dem Pistill, setzt dann sofort das bereits in einem besonderen Gefässe abgewogene Oelquantum auf einmal hinzu und setzt das Agitiren mit dem Pistill fort, bis eine gleichförmige Mischung *(emulsum)* entstanden ist, welcher Zeitpunkt durch ein knackendes Geräusch beim Agitiren erkannt wird. Mit einem steifen Kartenpapier streift man nun etwa noch an der Wandung des Mörsers und am Pistill ungenügend gemischt anhängendes Oel und Gummilösung in die Masse und vollendet durch nochmaliges schnelles Agitiren die Mischung. Man kann auch in der Weise ein Emulsum erreichen, dass man zuerst das Gummipulver in den Mörser schüttet, dann das Oel dazu giesst und nun das Wasser zusetzt, so dass es gleichsam vom Oel eingeschlossen ist und das Gummi nicht berührt. Werden nun durch ein plötzliches und schnelles Agitiren mit dem Pistill alle drei Substanzen gemischt, so vereinigen sie sich sofort zu einem Emulsum. Dieses letztere wird nun zunächst mit dem übrigen Wasser verdünnt und hierauf mit den etwa noch vorgeschriebenen Zusätzen versehen. Bestehen die Zusätze in Substanzen, welche Wasser aufsaugen, wie *Lycopodium*, *Magnesia usta*, gepulverte Salze, trockene vegetabilische Pulver, so dürfen sie nie für sich dem Emulsum direct zugesetzt werden, sondern müssen entweder vorher mit Wasser angerieben sein oder sie sind dem bereits mit Wasser verdünnten Emulsum zuzusetzen. Im anderen Falle entziehen sie dem Emulsum Wasser und bewirken dadurch die Ausscheidung eines entsprechenden Theiles Oels oder, wie man sagt, ein Umschlagen der Emulsion.

Zur Darstellung gewisser Mengen Oelemulsion gehören der Vorschrift unserer Pharmakopöe entsprechend folgende Mengen Oel, Gummi und Wasser:

Oelemulsion. Gm.	Oel. Gm.	Arab. Gummi. Gm.	Wasser zur Darstellung des Emulsums. Gm.	Wasser zur Completirung der Emulsion. Gm.
250,0	25,0	12,5	18,75	193,75
240,0	24,0	12,0	18,0	186,0
200,0	20,0	10,0	15,0	155,0
180,0	18,0	9,0	13,5	139,5
175,0	17,5	8,75	13,12	135,63
160,0	16,0	8,0	12,0	124,0
150,0	15,0	7,5	11,25	116,25
125,0	12,5	6,25	9,38	96,87
120,0	12,0	6,0	9,0	93,0
100,0	10,0	5,0	7,5	77,5
90,0	9,0	4,5	6,75	69,75
80,0	8,0	4,0	6,0	62,0
75,0	7,5	3,75	5,62	58,13
60,0	6,0	3,0	4,5	46,5
50,0	5,0	2,5	3,75	38,75
40,0	4,0	2,0	3,0	31,0
30,0	3,0	1,5	2,25	23,25
25,0	2,5	1,25	1,87	19,38

Die gebräuchlichsten Emulsionen sind Mandelöl-, Mohnöl-, Provenceröl- und Ricinusölemulsion. Provenceröl lässt sich nur mit der Hälfte seines Gewichtes Arabischem Gummi vollständig und gut emulgiren. *Emulsio oleosa* ist stets eine Mandelölemulsion (ausgenommen die Oelemulsion der *Pharmacopoea militaris Boruss.).*

Balsamemulsionen. Die Emulsionen aus Balsamen, wie Copaivabalsam, Perubalsam, werden in ganz gleicher Weise wie die Oelemulsionen bereitet.

Euphorbium.

Euphorbium. Euphorbiumharz. Gummi s. Resina Euphorbium.

Euphorbe. Euphorbium.

Euphorbia resinifera Berg.

Schmutzig-gelbliche, kuglige, dreieckige, linsen- bis haselnussgrosse Stückchen, oft mit einem bis zu drei Löchern versehen, zerreiblich, durchscheinend, geruchlos, gepulvert sehr heftiges Niesen erregend, in Wasser, Weingeist und Aether zum Theil löslich.

Von den häufig beigemischten Theilen der Aestchen und Früchte so viel als möglich befreit werde es vorsichtig aufbewahrt.

Euphorbia resinifera Berg.
Fam. **Euphorbiaceae**. Sexualsyst. **Monoecia Monandria**.

Vorstehende Euphorbia-Art, *Euphorbia resinifera*, wurde von Berg als Mutterpflanze des Euphorbiums angegeben, weil er in dem Euphorbium des Handels Trümmer und Reste eines Blüthenstandes fand, welche er den folgenden Euphorbia-Arten nicht angehörend erachtete. Bis dahin hatte man *Euphorbia officinārum*, *E. antiquōrum* und *E. Canariensis* Linn. als Mutterpflanzen angesehen. Diese Euphorbia-Arten sind cactusähnliche, blattlose, mit Stacheln besetzte Pflanzen und Sträucher des westlichen Afrikas.

Charakteristik des Euphorbiums.

Das Euphorbium ist der Milchsaft der Zweige vorerwähnter Arten *Euphorbia* oder vielleicht auch nur der *E. resinifera* Berg, welcher Milchsaft aus künstlich gemachten Verwundungen ausfliesst und an der Sonne trocknet. Wie es im Handel vorkommt, bildet es schmutzig-gelbliche, durchscheinende, an der Oberfläche matte, bestäubte, leicht zerbrechliche Stücke von verschiedener Form, häufig mit 1—3 Löchern (von den Stacheln der Mutterpflanze herrührend). Gemeiniglich ist es vermischt mit kleinen Bruchstücken des Harzes, mit Stacheln, gestielten kreiselförmigen Blüthenhüllen, 3knöpfigen Früchten, 4kantigen, mit Doppelstacheln besetzten Stengelstücken. Von diesen Beimischungen soll nach der Vorschrift der Pharmakopöe das Euphorbium so viel als möglich befreit sein.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Euphorbium ohne Geruch. Auf Kohlen geworfen brennt es mit heller Flamme, einen nicht unangenehmen Geruch verbreitend. Der Geschmack ist Anfangs fast unmerklich, hintennach aber heftig brennend und caustisch.

Pulverung des Euphorbiums.

Das Pulvern des Euphorbiums ist sehr gefährlich. Der dabei aufsteigende Staub erregt nämlich heftiges und anhaltendes Niesen, sogar gefährliche Entzündung der Augen, Nase und des Gesichts, Nasenbluten, Aufschwellen des Gesichts. Das hier zuletzt Gesagte werde besonders beherzigt und nicht vergessen, wenn man Euphorbiumpulver abzuwägen oder mit anderen Stoffen zu mischen hat. Beim Zerreiben zu Pulver, welches in einem Stossmörser, der mit einem hölzernen Deckel versehen ist, im Freien vorgenommen wird, hat der Arbeiter über das ganze Gesicht ein etwas feuchtes Tuch zu binden und auch Handschuhe anzuziehen. Theils das Stäuben zu mindern, theils das Anbacken der Masse im Mörser zu verhindern, setzt man auf ungefähr 1 Zollpfd. Euphorbium 8—10 süsse Mandeln hinzu. Das mittelfeine Pulver wird in einem Siebe mit Deckel durchgeschlagen und dann vorsichtig aufbewahrt.

Bestandtheile.

Die Bestandtheile des Euphorbiums sind in 100 Theilen 30—35 in Weingeist lösliches Harz, welches nur schwache Merkmale einer Säure zeigt und aus mehreren Harzen von verschiedener Beschaffenheit besteht, 20 Euphorbon, 10—15 Wachssubstanz, 2—5 kautschukähnliche Substanz, circa 4 gummöse Substanz, 2—5 Kalimalat, 10—15 Kalkmalat etc., Wasser. Euphorbon ist (nach Flueckiger) eine in Wasser unlösliche, in Aether, Benzin, Chloroform, Amylalkohol, Weingeist lösliche, krystallisationsfähige, chemisch indifferente Substanz, welcher allein die drastische Wirkung des Euphorbiums angehört (Husemann). Flueckiger giebt folgende annähernde Mengen der Bestandtheile des reinen Euphorbiums an: Harz 38, Euphorbon 22, Gummi 18, Malate 12, anorganische Stoffe 10. Euphorbon lässt sich aus dem Euphorbiumpulver mittelst Petroläther extrahiren (Hager).

Anwendung des Euphorbiums. Früher wurde das Euphorbium in Gaben von 0,025—0,05—0,1 Gm. als Drasticum gebraucht. Es erzeugt leicht heftige Entzündung des Magens und Darmkanals und wirkt in grösseren Gaben giftig. Gegenmittel sind Opium, schleimige und ölige Mittel. Aeusserlich wird es viel als Rubefaciens, Reizmittel für torpide Geschwüre und als Zusatz zu Vesicatorien angewendet.

Extracta.

Extracte.

Die Substanzen, welche zur Bereitung der Extracte zu verwenden sind, müssen sehr klein und gleichmässig zerschnitten oder zerstossen sein, auch verwende man, wenn nicht destillirtes Wasser vorgeschrieben ist, nur ein Wasser, welches möglichst wenig kohlensauren Kalk enthält.

Die Maceration geschehe bei einer Wärme von 10—20°, die Digestion aber bei einer Wärme von 35 bis 40°, bei jeder dieser Operationen muss öfters umgerührt werden.

Die wässerigen Flüssigkeiten dampfe man sofort bis auf ein Drittel ihres Volums ein, dann lasse man sie an einem kalten Orte einige Tage absetzen und befreie sie vom Bodensatze; die weingeistigen oder ätherhaltigen, klar abgegossenen und filtrirten Flüssigkeiten dampfe man unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade bis zur Extractdicke ab. Den verwendeten Aether und Weingeist darf man vorher durch Destillation abziehen.

Das Dampfbad soll so eingerichtet sein, dass die Flüssigkeiten, welche darin abdampfen, eine stärkere Hitze als die des kochenden Wassers nicht annehmen; das Abdampfen der ätherhaltigen Flüssigkeiten jedoch geschehe bei einer 50° nicht überschreitenden Wärme.

Die Extracte werden in Betreff der Consistenz in drei Abstufungen bereitet, nämlich:

1) dünne, von der Dicke des frischen Honigs;
2) dicke, welche sich erkaltet nicht ausgiessen, sondern sich mit einem Spatel in Fäden ziehen lassen;
3) trockene, welche sich zerreiben lassen; man bereitet sie in der Weise, dass man die Extrakte in Porcellangefässen abdampft, bis sie eine zähe und nach dem Erkalten zerreibliche Masse darstellen, welche man noch warm mit einem Spatel aus dem Gefäss herausgenommen, in dünne Streifen ausgezogen auf Papier legt, bei gelinder Wärme trocknet und dann in ein grobes Pulver verwandelt, welches sofort in ein erwärmtes Gefäss eingefüllt werden muss.

Die dickeren Extracte werden in thönernen glasirten oder in porcellanenen gut zugedeckten Gefässen, die dünneren und trockenen in mit Korkstopfen geschlossenen Gläsern, alle Extracte aber an einem kalten und trockenen Orte aufbewahrt.

Sie müssen den Geruch und den Geschmack derjenigen Substanzen, aus welchen sie bereitet sind, aufweisen und auch von Kupfer und Zinn frei sein.

Von den dickeren narkotischen Extracten empfiehlt sich die Bereithaltung einer kleinen, mit Dextrin gemischten Menge zur Darstellung gemischter Pulver. Die Darstellung ist folgende: zu zehn Theilen gepulvertem Dextrin mische man in einer erwärmten porcellanenen Schale allmälig eine gleich grosse Menge Extract und trockne sie bei einer Wärme von 40 bis 50° aus, bis sich ihr Gewicht nicht mehr vermindert. Die trockne, noch warme Masse werde zerrieben und mit so viel gepulvertem Dextrin gemischt, dass sie die doppelte Menge des verwendeten Extracts ausmacht. Von diesem Pulver werde eine doppelt so grosse Menge abgewogen, als von dem dicken Extracte im Recepte vorgeschrieben ist.

Zweck der Extracte.

Unter „Extracte" versteht man im Allgemeinen Arzneistoffe, welche durch Ausziehen (Extraction) aus Vegetabilien mittelst verschiedener Flüssigkeiten, wie Wasser, Weingeist, Aether etc., und Eindampfen des flüssigen Auszuges bis zur weicheren oder stärkeren Honigdicke oder Trockne gewonnen sind. Die Extracte repräsentiren die Vegetabilien, aus denen sie bereitet sind, in so weit, als sie in einem geringeren Volum die medicinisch-wirksamen Bestandtheile derselben enthalten, Der Werth oder die Wirksamkeit der Extracte hängt sehr von der Bereitungsweise ab. Diese letztere richtet sich ganz nach der Natur und Beschaffenheit der Medicinstoffe, welche aus den Vegetabilien ausgezogen werden und im Extract enthalten sein sollen. Besteht z. B. der Medicinstoff in harzigen oder bei der Temperatur des kochenden Wassers flüchtigen Stoffen, so wird Aether oder Weingeist, besteht er in theils harzigen, theils Extractivstoffen, so wird ein mehr oder weniger wasserhaltiger Weingeist, und besteht er hauptsächlich in Extractivstoffen, Schleimstoffen etc., so wird nur Wasser als Ausziehungsmittel angewendet. Enthält ein Vegetabil unwirksame Schleimstoffe, welche in Weingeist nicht löslich sind, so wird auch oft nur Weingeist als Extractionsmittel angewendet.

Arten der Extracte.

Man unterscheidet daher wässrige, weingeistige und ätherische Extracte. Da die Säfte der frischen Vegetabilien gemeiniglich auch die wirksamen Bestandtheile derselben enthalten, so werden viele der durch Pressen gewonnenen frischen Pflanzensäfte, nachdem daraus durch gewisse Behandlung die unwirksamen Stoffe (z. B. Schleime, Chlorophyll, Eiweiss etc.) entfernt sind, eingedickt.

Das Ausziehen oder Extrahiren sucht man so auszuführen, dass man möglichst wenig vom Ausziehmittel anwendet und dennoch damit die vegetabilische Substanz völlig erschöpft, oder mit anderen Worten, dass man möglichst concentrirte Auszüge gewinnt. Der Auszug ist die Auflösung des Extracts, welches von seinem Auflösungsmittel befreit werden soll. Dies geschieht durch Verdampfen des Auflösungsmittels. Die Temperatur, welche zur Verwandlung des Auflösungsmittels in Dampf nöthig ist, darf aber nie so hoch steigen, dass dadurch die medicinisch wirksamen Bestandtheile des Extracts eine nachtheilige oder ungehörige Veränderung oder wohl gar eine Verflüchtigung erleiden. Das Eindicken der Extractlösungen geschieht daher am sichersten im sogenannten Dampfbade (Wasserbade), doch soll hierbei die Temperatur der Extractlösung nie die des kochenden Wassers erreichen. Dies wird auch immer der Fall sein, wenn nicht mit gespannten Dämpfen geheizt wird. Da auch der atmo-

sphärische Sauerstoff und die Wärme auf die Extractbestandtheile zersetzend, zerstörend oder verändernd einwirken, so gilt es bei Darstellung der Extracte als Regel, das Extract besonders in seiner wässrigen Lösung in möglichst kurzer Zeit den Einwirkungen der Wärme, der Luft und anderen Einflüssen auszusetzen, es also recht schnell fertig zustellen.

Wässrige Extracte.

Die wässrigen Extracte werden entweder durch Kochung oder Maceration oder Infusion dargestellt. In früherer Zeit war die Kochung mit Wasser gang und gebe, bis man fand, dass durch Infusion nicht nur ein besser beschaffenes Extract gewonnen werden könne, sondern dass die Extractausbeute auch eine grössere sei. Bei dem sehr harten und dichten Campecheholz hat die Pharmakopöe die Kochmethode im beschränkten Maasstabe beibehalten, dagegen bei allen übrigen Extracten gänzlich fallen lassen und das auch wohl mit Recht. Durch Aufgiessen von kochendheissem Wasser und Digestion gelangt man zu denselben, in vielen Fällen sogar zu noch besseren Resultaten. Einen Beweis von der Richtigkeit dieser Angabe liefern z. B. die Resultate aus folgenden Versuchen.

				Extract
1000 Gm.	Quassia	gaben durch	2malige Kochung	45,0 Gm.
1000 „	—	„ „	„ heisse Infusion	53,0 „
1000 „	Ratanha	„ „	„ Kochung	156,0 „
1000 „	—	„ „	„ heisse Infusion	190,0 „

Das Ausziehen durch Infusion kann auf dreierlei Weise geschehen. Es werden entweder die Species 1) mit dem heissen oder kalten Wasser zu einem Brei angerührt und eine gewisse Zeit digerirt oder macerirt (GIESE'sche Methode) oder 2) sie werden mit soviel Wasser übergossen, dass sie darin schwimmen und dann ebenfalls digerirt oder macerirt oder 3) bei harten und dichten Vegetabilien der Insuccation vor der Infusion unterworfen. Im ersteren Falle erhält man durch Pressung (Absetzenlassen und Coliren) eine möglichst concentrirte Extractlösung, welche in kurzer Zeit eingedampft werden kann. Im zweiten Falle erhält man eine dünne Extractlösung, die eine längere Zeit zum Eindampfen erfordert, was, wie schon oben bemerkt ist, den Werth des Extracts nur beeinträchtigt. Das erstere Verfahren ist als das bessere auch von unserer Pharmakopöe aufgenommen. Die fein zerschnittenen oder gröblich zerstossenen weicheren Vegetabilien werden mit heissem oder kaltem Wasser zu einem Brei angerührt, welcher unter zeitweiligem Umrühren circa 24 Stunden stehen bleibt. Nach dieser Zeit wird er ausgepresst. Der Rückstand wird noch einmal mit Wasser zum Brei angerührt und nach Verlauf einer ähnlichen Zeit wiederum ausgepresst. Diese Operation zum dritten Male zu wiederholen ist nur in wenigen Fällen nothwendig. Die Species sind dann völlig erschöpft.

Dass man mit wenigem Wasser nach dieser Methode eben so befriedigende Resultate erlangt als mit grösseren Mengen, liegt ganz einfach darin, dass die Extracte im Allgemeinen in wenigem Wasser ebenso löslich sind, wie in vielem, dass so manche in Wasser nicht löslichen Stoffe in concentrirten Extractlösungen löslich sind. Statt des Auspressens mittelst der Schraubenpresse bedient man sich auch wohl der Deplacirungs- oder Verdrängungs-Methode, welche mit der vorhin erwähnten GIESE'schen Methode vereinigt nur bei Darstellung kleiner Extractmengen von practischem Werthe ist und empfohlen werden kann. Sie schliesst sich der Extraction mit Hilfe der REAL'schen Presse an.

Die Insuccation (Insucation) besteht darin, dass man vor der Infusion den zu extrahirenden zerkleinerten Stoff mit kaltem Wasser gut benetzt und 30—60 Stunden stehen lässt, ehe man ihn mit heissem Wasser infundirt. Diese Insuccation ist bei harten Rinden und Hölzern von Werth, denn sie er-

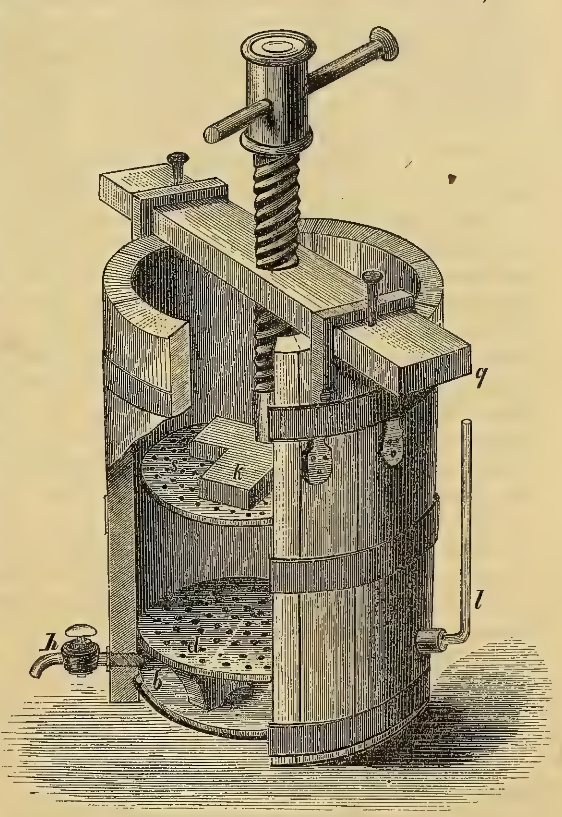
giebt eine bedeutend grössere Extractausbeute und macht das Auskochen überflüssig.

Utensilien und Geräthschaften zur Darstellung der wässrigen Extracte.

Die Extraction durch Wasser (oder schwachen Weingeist) wird am bequemsten in dem Extractfasse ausgeführt.

Das Extractfass oder Extrahirfass ist ein nach unten nur um eine Wenigkeit sich verengendes Fass. Dicht über seinem Boden (*b*) ist ein zinnerner Hahn (*h*) eingeschraubt. Auf den Boden wird ein Holzkreuz und auf das Holzkreuz ein hölzerner Siebboden (*d*), der mit grober und locker gewebter Leinwand oder wollenem Zeuge überzogen ist, gelegt. Auf diesen Siebboden schüttet man das zerkleinerte Vegetabil, rührt es daselbst mit dem kalten, warmen oder kochend heissen Wasser (oder auch mit dem schwachen Weingeist) zu einem weichen Breie an. Auf die Breimasse legt man einen hölzernen Siebboden (*s*), darauf ein starkes Holzkreuz (*k*), und drückt den oberen Siebboden nur sanft auf den Brei nieder. (Das Fass und alle Theile bestehen aus Eichenholz, die Schraube aus Buchenholz, die Reife und Bügel aus Eisen. Das Eisen ist mit einem weingeistigen Schellackfirniss bestrichen, um es vor Rost zu schützen, das Fass ausserhalb mit Leinölfirniss getränkt).

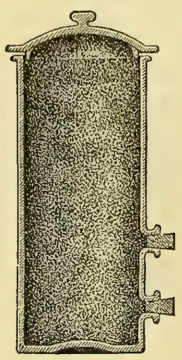
Nachdem der Brei 12 bis 24 Stunden oder die vorgeschriebene Zeit gestanden hat, lässt man die Extractbrühe durch den Hahn (*h*) ablaufen und presst den Brei, nach dem Einschieben des Querholzes (*qq*) durch die über den Fassrand hervorstehenden stählernen oder eisernen Bügel, mit Hilfe der Schraube zusammen. Fliesst keine Flüssigkeit mehr aus dem Hahn, so schliesst man diesen, macht die Schraube locker und giesst allmälig kaltes oder heisses Wasser bis zur Höhe des oberen Siebbodens hinzu. Damit es die Breischicht auch genügend durchdringe, befindet sich an der Seite des Fasses ein gläsernes Luftrohr (*l*), das mittelst eines Korkes in eine Bohröffnung dicht unter dem unteren Siebboden eingesetzt ist. Nach einem halbtägigen Stehen lässt man die Flüssigkeit ab und presst wieder allmälig nach. In den allermeisten Fällen ist die Substanz nach dieser zweimaligen Operation erschöpft.



Extrahirfass oder Extractfass.
$^1/_{10}$ Lin. Grösse (für kleinere),
$^1/_{15}$ Lin. Grösse (für grössere Laboratorien).

Harte Hölzer, Rinden, holzige und nicht schleimige Wurzeln werden als ein starkgrobes Pulver, Kräuter, Blumen klein geschnitten, schleimreiche Substanzen grob geschnitten und auch wohl mit zerschnittenem Stroh gemischt auf die vorerwähnte Weise extrahirt.

Das Wasser, welches man zur Extraction verwendet, darf nicht zuviel kohlensaure Kalkerde und andere Salze enthalten, weil ein solches hartes Wasser in vielen Fällen nicht nur nicht das Vegetabil hinreichend durchdringt (wie z. B. gerbstoffhaltige Substanzen), es enthält auch ein überflüssiges Material, das mit den sauren Substanzen in den Vegetabilien Kalksalze bildet, welche die gewonnene Extractmenge vermehren und bei der Aufbewahrung der Extracte in mehr oder weniger ausgebildeten Krystallen ausscheiden.



Sedimentirtopf.

Die Extractbrühen werden gemischt, colirt oder filtrirt, im Wasserbade bis auf die Hälfte eingedampft, in einem Sedimentirtopf oder einem anderen passenden Gefässe 2 Tage zum Absetzen bei Seite gestellt, decanthirt und nun die klare Flüssigkeit im Wasserbade unter Umrühren mit hölzernem oder porcellanenem (nicht eisernem) Spatel zur gehörigen Extractdicke gebracht.

Als Abdampfgefässe sind porcellanene oder unglasirte thönerne*) Kessel und Schalen unbedingt die besten, auch zinnerne sind zulässig, nicht aber eiserne, kupferne oder mangelhaft verzinnte. Diese letzteren verändern nicht nur das Extract, sie geben auch metallische Substanzen an die Extracte.

Die Abdampfwärme soll nie die Temperatur des kochenden Wassers erreichen, weil bei dieser Wärme nicht nur die flüchtigen Riechtheile der Extractlösungen verloren gehen, auch unter Einfluss des Luftsauerstoffs sich der sogenannte in Wasser unlösliche Extractabsatz (Apothem) bildet. Je mässiger die Abdampfwärme ist und je schneller das Abdampfen ausgeführt wird, um so weniger wird ein Verlust an Riechstoffen und die Bildung des Extractabsatzes stattfinden. Sollte übrigens ein eingedampftes Extract, das mit Wasser eine klare Lösung geben soll, sich trübe lösen, so muss es in der 4—5fachen Menge destill. Wasser gelöst, durch Filtration oder Decanthation gereinigt und dann wieder zur gehörigen Consistenz eingedampft werden. Ein schnelles Abdampfen bei einer niedrigen Temperatur ist nur im Vacuumapparat, der weiter unten erwähnt ist, möglich.

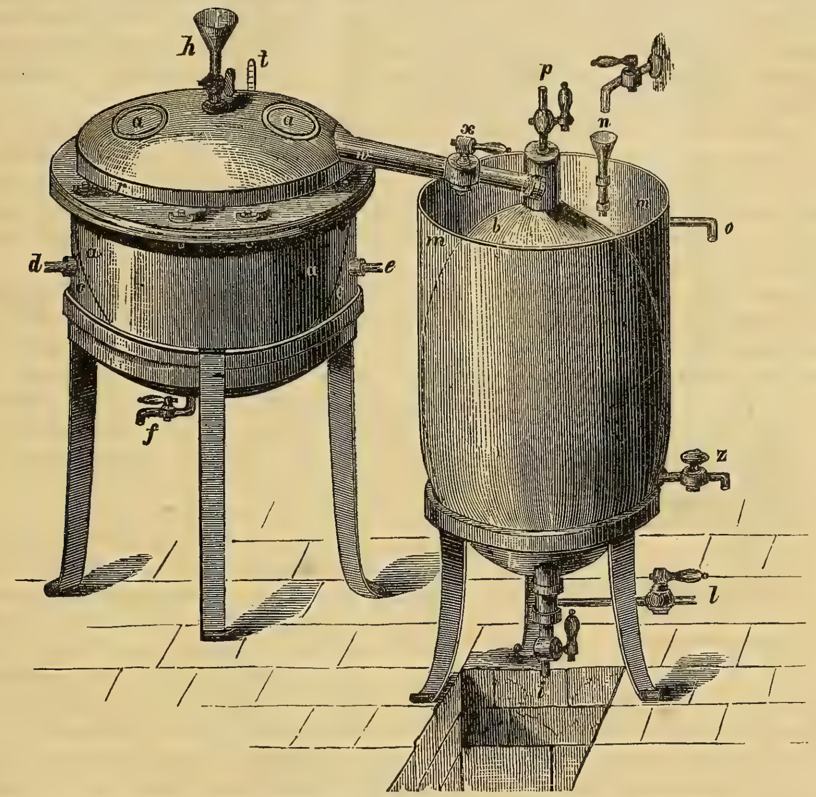
Zum Rühren der Extractbrühen, das Abdampfen zu beschleunigen, giebt es mehrere verschieden eingerichtete mechanische Vorrichtungen, die die Arbeitskraft eines Arbeiters für den vorliegenden Zweck ersetzen. Der Mohr'sche Rührer ist der bekannteste und kann in Mohr's Lehrbuch der pharm. Technik nachgelesen werden. Man hat jetzt übrigens noch weit einfachere Rührvorrichtungen.

Das Abdampfen im luftverdünnten Raume, im sogenannten Vacuum, wird jetzt schon öfter angewendet. Von allen dahin schlagenden Apparaten sind die die besten, in welchen die Luftverdünnung auch durch eine Luftpumpe bewirkt werden kann.

Ein solcher Apparat besteht aus 2 Stücken, dem Dampfgefäss (*dehf*) und dem Recipienten nebst Kühlgefäss (*pmob*), beide Stücke verbunden durch das Rohr *w*. — *aa* ist das Wärmgefäss mit der Tubulatur *e* zum Eintritt des Wasserdampfes, mit welchem die Erwärmung geschieht, und der Tubulatur *d*

*) Für diesen Zweck werden in der March'schen Thonwaarenfabrik zu Charlottenburg Kessel und Schalen aus feuerfestem Thon fabricirt.

zur Ableitung dieses Dampfes. Der Hahn f dient zum Ablassen des in dem Wärmegefässe etwa angesammelten Wassers. Der Kessel (aa) hängt dampfdicht im Wärmgefäss (c). Vermöge guter Flanschenverbindung und Zwischenlage von vulkanisirtem Kautschuk ist der Deckel r luftdicht auf dem Kessel ($a\,a$) befestigt. In diesem Deckel befinden sich ein Thermometer t, zwei Fenster $u\,u$ und das Nachfüllrohr h. Der Deckel selbst ist stark gewölbt. Er steht durch das Rohr w, welches ihm fest eingenietet ist, mit dem Recipienten $b\,b$ in Verbindung. Dieses Rohr hat einen Hahn x und ist an den Kopf des Recipienten



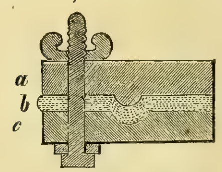
HAGER's Vacuumapparat für pharm. Laboratorien. $^1/_{15}$ Lin. Grösse für kleinere, $^1/_{20}$ Lin. Grösse für grössere Laboratorien.

mittelst Schraubringes dicht angesetzt. Der Recipient (bb) hat oben und unten die Hähne p und i, letzteren zum Ablassen des Destillats, ersterer dient als Luftrohr oder zum Ansetzen einer Luftpumpe. Das Rohr l dient dazu, nach Sperrung des Verbindungsrohres w durch den Hahn x den Recipienten mit Wasserdampf zu füllen. Tritt dieser als dichter Strom aus dem geöffneten Rohr p, so wird dasselbe nebst dem Rohr l geschlossen, Kühlwasser in das Kühlgefäss gegeben und das Rohr w durch den Hahn x geöffnet. War vor dieser Operation der Kessel ($a\,a$) mit seinem abzudampfenden oder auszutrocknenden Inhalte ungefähr bis auf 60° C. (bei geöffnetem Hahn p und x) erwärmt, so enthält der Apparat an und für sich eine dünnere Luft. Wird nun der Hahn x geschlossen, aus dem Recipienten die Luft durch Wasserdampf entfernt, so wird die Luftmenge, welche nach Oeffnung des Hahnes x beide Theile des

Apparats ausfüllt, nur den dritten Theil der ursprünglich darin vorhanden gewesenen ausmachen. Will man die Luftverdünnung weiter treiben, so schliesst man den Kessel (*aa*) durch den Hahn *x* wieder ab und entfernt die Luft aus dem Recipienten durch Wasserdampf. Die Verdichtung des in den Recipienten hineingeschickten Wasserdampfes geschieht durch Einfliessenlassen von kaltem Wasser in das Kühlgefäss (*mm*), das Kühlwasser wird aber jedesmal vor einer neuen Dampfeinströmung abgelassen. Weit bequemer und besser lässt sich allerdings die Luftverdünnung durch eine Luftpumpe bewirken. Damit die Destillation ungehindert vor sich gehe, bedeckt man den Deckel (*r*) des Kessels mit einer Scheibe aus dickem wollenem Tuche. Farblose Substanzen, Salze, narkotische Extracte, die ausgetrocknet werden sollen, giebt man in porcellanene Abdampfschalen, welche man in den Kessel hineinstellt.

Unerlässliche Bedingungen sind ein fester Bau und eine Kupferwandstärke von wenigstens 3 Millimeter. Das Innere des Apparats ist durchweg verzinnt. Die Glasscheiben der Fenster (*uu*) müssen 4—5 Millim. stark und gut eingekittet sein. Sie sind ein leidiger Theil des Apparats. Besser ist es, sie ganz fortzulassen, da der Arbeiter aus der Menge des Destillats recht gut einen Schluss auf die Consistenz des Abgedampften machen kann.

Damit der in *e* einströmende Dampf nicht direkt gegen den Kessel *a* stosse und diesen zu stark erhitze, ist der Kessel *a* in einen zweiten Kessel aus dünnem Kupferblech gesetzt, von welchem er zwar oberhalb dicht anliegend umfasst ist, unterhalb aber nach und nach, am Boden ungefähr 1 Centimeter absteht. Der luftdichte Verschluss der Flanschen zwischen dem Kessel *a* und dem Deckel *r* wird durch eine in der Mitte der unteren Flansche befindliche rinnenförmige Vertiefung und eine entsprechende riefige Erhöhung an der oberen Flansche bei guter Zwischenlage erreicht.



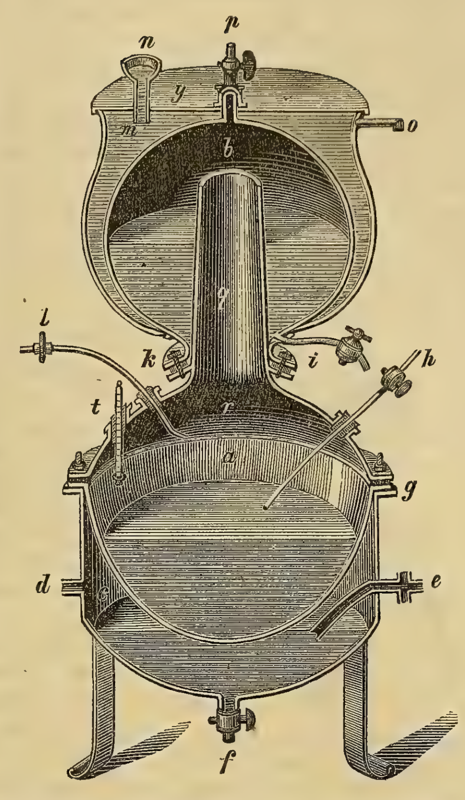
Flanschenverschluss im Querdurchschnitt.
a obere Flansche,
c untere Flansche,
b Zwischenlage.

Wird die Luftverdünnung durch eine Luftpumpe bewirkt, so geht die Verdampfung der Extractbrühe schon bei 40° C. rapide vorwärts, bei Anwendung von Wasserdampf zu demselben Zwecke muss man jedoch die Flüssigkeit in *a* auf circa 55° C. halten, um dasselbe Resultat zu erzielen. Dieser von mir für pharmaceutische Laboratorien construirte Apparat bietet das Angenehme, die abzudampfende Flüssigkeit in einer Porcellanschale in den Kesselraum setzen zu können.

Die in pharmaceutischen Laboratorien am häufigsten benutzten Vacuumapparate, welche von der Firma Lentz in Berlin, Spandauer Strasse 36, 37, zuerst construirt wurden und manche Verbesserungen erfahren haben, sind in der folgenden Abbildung, welche eine Verticaldurchschnittszeichnung ist, vergegenwärtigt. Auch dieser Apparat besteht in seinen Haupttheilen aus Kupferblech von 2,5—3,0 Millim. Dicke. Die Flanschenringe (*g*) und die 3 Füsse, auf welchen der Apparat ruht, sind aus Eisen, Hähne und Verschraubungen aus Messing gearbeitet. Die dicht machenden Zwischenlagen bestehen aus vulkanisirtem Kautschuk. Das Wärmgefäss (Dampfbad, *def*) hat 3 Tubulaturen, *e* für den einströmenden, *d* für den austretenden Wasserdampf, *f* zum Abzapfen des verdichteten Wassers. In dem Wärmgefäss (*def*) hängt mittelst Verschraubung der Flanschen unter dampfdichter Abschliessung der Kessel (*acg*), welcher zur Aufnahme der abzudampfenden Flüssigkeit dient. Dieser Kessel ist mit einer Zinnschicht ausgelegt. Auf denselben ist der Helm *qr* aufgesetzt. Die Verbindung zwischen Kessel und Helm ist durch Zwischenlage von Gummi (zwischen den Flanschenringen) und durch Bolzenverschraubung luftdicht gemacht. Der Helm hat folgende Ansätze und Tubulaturen; *t* ist ein Thermometer, *l* ein

Dampfrohr, behufs der Einleitung heissen Wasserdampfes zur Austreibung der atmosphärischen Luft; *h* ist ein Nachfüllrohr zum Nachfüllen der abzudampfenden Flüssigkeit. Auf zwei Seiten der Wölbung des Helmes (ungefähr bei *r*) sind zwei Fenster (runde starke Glasplatten) luftdicht eingesetzt, um den Gang der Verdampfung im Kessel beobachten zu können. Das letztere geschieht, indem man eine brennende Lampe mit Schirm über dem einen Fenster hält und in das andere Fenster hineinsieht.

Mittelst dieser Flaschenverbindung (*ik*) ist dem Helm der Kühlkopf (*k i b*) aufgesetzt, welcher oberhalb mit dem Hahn *p* versehen und von einem durch Löthung befestigten Mantel zur Aufnahme des Kühlwassers umgeben ist. Der Trichter *n* dient zum Einfliessen des Kühlwassers, das Rohr *o* zum Abfluss desselben. Das Rohr *i* steht mit dem inneren untersten Raume des Kühlkopfes in Verbindung und dient zum Abfliessenlassen der aus der Abdampfoperation herrührenden verdichteten Flüssigkeit.



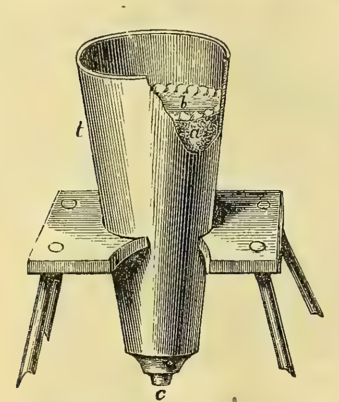
LENTZ'scher Vacuumapparat. $^1/_{15} - ^1/_{20}$ Lin. Grösse.

Der Gebrauch dieses Apparats ist folgender: Bei geöffnetem Hahn *p* lässt man durch das Rohr *h* eine gewisse (den Kessel halb füllende) Menge der abzudampfenden Flüssigkeit treten, erwärmt dann den ganzen Apparat durch Einleiten von Wasserdampf in den Wärmraum *c*. Sobald das Thermometer eine Erwärmung von 60° angiebt, lässt man einige Augenblicke einen Wasserdampfstrom durch das Rohr *l* eintreten, so dass der Apparat mit Dampf sich anfüllt und die darin befindliche atmosphärische Luft daraus verdrängt wird, also bis der Wasserdampf mit einiger Vehemenz aus *p* ausströmt. Man schliesst nun alle Hähne (*l p*), lässt Kühlwasser in *n* eintreten und fährt in der Erwärmung durch Eintretenlassen von Dampf durch das Rohr *e* fort. Der in dem Raume des Kühlkopfes befindliche Wasserdampf wird verdichtet, welcher sich als flüssiges Wasser am Grunde des Kühlkopfes sammelt. Dadurch entsteht im Apparat eine Dampfleere und gewissermassen eine Luftleere, also ein geringerer Druck, und die Flüssigkeit im Kessel *a* verwandelt sich nach Verhältniss des noch vorhandenen geringen Druckes und der Erwärmung mehr oder weniger schnell in Dampf, welcher Vorgang durch anhaltende Kühlhaltung des Kühlkopfes zu einem andauernden gemacht wird. Ist der Kühlkopf stark gefüllt, so öffnet man den Hahn *p* und lässt die Flüssigkeit durch das Rohr *i* ab. Bei Fortsetzung der Arbeit wird das Kühlwasser aus dem Kühlmantel abgelassen und der Apparat wieder in

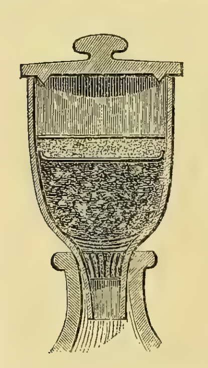
gleicher Weise, wie vorhin angegeben ist, gehandhabt. Hat man eine kräftige Luftpumpe zur Disposition, so kann man die Entluftung mittelst Wasserdampfes umgehen. Der Hahn *p* des Kühlkopfes wird dann durch ein Metallrohr mit der Pumpe in Verbindung gesetzt, die Luft aus dem Apparat ausgepumpt, der Helm *p* dann wieder geschlossen und die Erwärmung des Kessels und die Abkühlung des Kühlkopfes fortgesetzt.

Dieser Apparat ist wegen seiner complicirten Zusammensetzung ein beschwerlich zu handhabender. Ein besonderer Uebelstand ist, dass der Dampf der abdampfenden Substanz in dem Helmrohre (*q*) zum Theil eine Verdichtung erfährt, so dass ein fortwährendes Niederrinnen und Abtropfen aus diesem Rohre in den Inhalt des Kessels stattfindet. Es ist ein grosser Fehler, dass Dampfraum und Recipient nicht von einander abgesperrt werden können.

Zur Darstellung von kleinen Extractmengen kann man im Allgemeinen die Deplacirmethode anwenden. Das Vegetabil wird in einem passenden Gefässe mit dem kalten, warmen oder kochenden Wasser angerührt, sehr schleimige Vegetabilien vorher mit etwas zerschnittenem Stroh vermischt und in den Deplacirtrichter gegeben. Derselbe besteht aus einem passenden trichterförmigen Gefäss, einer Zuckerhutform oder einer Flasche, deren Boden abgesprengt ist. Gefässe aus Weissblech wollen mir nicht gefallen, weil die meisten Vegetabilien, die ein Material zur Extractbereitung abgeben, Gerbstoffe oder andere freie Säuren enthalten, welche nicht ohne einige Wirkung auf das Eisenblech trotz der Verzinnung bleiben. Im Allgemeinen wird in die obere Verengung des Trichterrohrs ein vielfach durchbohrter Kork sanft eingeschoben, darüber einige Scheiben Gaze gelegt, auf diese die dünnbreiige Masse gegeben und nun nach einiger Zeit der Maceration die Extractbrühe ablaufen gelassen. Dann wird auf den Rückstand im Trichter eine Scheibe Fliesspapier gelegt, deren Rand an der Trichterwand aufwärts steht, auf das Papier eine Schicht reinen gewaschenen Sandes, über den Sand eine Scheibe Fliesspapier und dann so viel kaltes oder warmes Wasser allmälig nachgegossen, bis das Ablaufende wenig gefärbt erscheint.



Deplacirtrichter in Zuckerhutform aus Thon, innen glasirt. Er ist mit einem passenden Deckel zu schliessen.


Durchschnittszeichnung eines beschickten Deplacirtrichters aus Steingutmasse.

Weit kürzer ist das Verfahren, den Brei mit der Presse auszupressen, den Pressrückstand wieder mit Wasser anzurühren und nach der Maceration zum zweiten Male auszupressen, die Pressflüssigkeiten absetzen zu lassen und zu filtriren. Das Deplacirverfahren erfordert einen umsichtigen Arbeiter und ist nur bei härteren und nicht schleimigen Vegetabilien am richtigen Orte.

Ueber die mitunter noch als Extractionsgefäss angewendete REAL'sche Presse kann man das Nähere in MOHR's Lehrbuch der pharmac. Technik nachlesen.

Man hat auch noch kleine Extractionsapparate mit Luft- oder Compressionspumpen, wie z. B. die von ROMMERSHAUSEN und SCHRADER, die ich jedoch im Allgemeinen

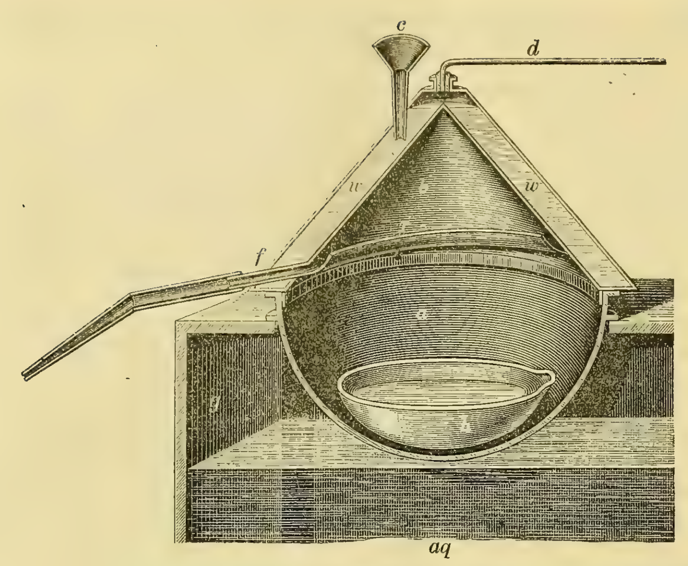
nicht empfehlen kann, denn ihre leidige Eigenschaft ist die, recht bald schlotterig und undicht zu werden. Sie sind übrigens völlig zu entbehren.

Utensilien zur Darstellung weingeistiger Extracte.

Die Darstellung der weingeistigen Extracte besteht in Maceration oder Digestion des zerkleinerten Vegetabils, Auspressen, Coliren oder Filtriren der weingeistigen Extractbrühe und Abdampfen oder Abdestilliren des Weingeistes. Zur Extraction trockner Substanzen mit Weingeist oder verdünntem Weingeist wird sich hier die Deplacirmethode empfehlen, welche sich mit etwa vorgeschriebenen Macerationen und Digestionen sehr gut verbinden lässt. Frischen Vegetabilien wird der Saft ausgepresst, dieser durch Erhitzen bis 80° C. und Coliren von einem grossen Theile der Proteïnstoffe (Eiweissstoffe) befreit, dann durch Abdampfen concentrirt, mit Weingeist gemischt, um schleimige Stoffe und die Proteïnkörper zu fällen, die Mischung nach dem Absetzenlassen colirt oder filtrirt und durch Abdampfen oder Abdestilliren des Weingeistes zur Extractdicke gebracht. Das Abdestilliren des Weingeistes aus den Extractbrühen, besonders den narkotischen, war von der *Ph. Borussica ed. VI.* nicht nachgegeben und das zum Theil mit Recht, denn die bei circa 85° C. gesammelten Destillate enthalten in einigen Fällen, wie aus *Conium*, *Belladonna* und *Nicotiana*, einen nicht unwesentlichen Antheil der flüchtigen wirksamen virösen Stoffe gelöst. Unsere Pharmakopöe überlässt es dem Belieben des Arbeiters, den Weingeist von den Extractbrühen abzudestilliren. Diese Licenz wurde bereits von *Ph. Borussica ed. VII* bewilligt, und ist aus dieser Pharmakopöe in die *Pharmacopoea Germanica* zunächst herübergenommen worden.

Apparate, welche die Extraction grösserer Mengen eines Vegetabils mit der möglichst geringsten Menge Weingeist zulassen, giebt es einige, ich halte sie aber für völlig überflüssig, wenn man gute Schraubenpressen zur Hand hat.

Bei dem Abdampfen der wässrigen Extractbrühen sollen diese nicht bis zur Temperatur des kochenden Wassers erhitzt werden, beim Abdestilliren des Weingeistes aus narkotischen Extractbrühen steigt aber die Temperatur bis auf 90°C. Ob nun eine solche Temperatur auch vielen der narkotischen Extracte dienlich ist, möchte ich sehr bezweifeln. Dies haben die Mitglieder der Commission zur Bearbeitung unserer Pharmakopöe sehr wohl erkannt und hätten gern das Abdampfen im Vacuumapparat angeordnet. Nur die Rücksicht auf die nothwendige Vorschrift, dass in jedem pharmaceutischen Laboratorium jener kostspielige Vacuumapparat gehalten werden müsste, hat sie vermocht, das Abdestilliren des Weingeistes aus dem Wasserbade nachzugeben. Im Uebrigen haben wir in der pharmaceutischen Praxis einen Destillationsapparat, in welchem in Ermangelung eines Vacuumapparats der Weingeist bei 40—60° C. vollständig abdestillirt werden kann, welcher auch seit 10 Jahren bekannt ist, aber keine Berücksichtigung gefunden hat. Dieser Apparat ist der Dunstsammler. Er ist ausserordentlich bequem. Man giebt die weingeistige Extractbrühe in den im Dampfbade stehenden zinnernen Kessel *a*, oder bei kleinen Mengen in die porcellanene Schale *h*, setzt den Dunstsammler (*b*) auf und sorgt für gute Abkühlung desselben. (Vergl. die Figur auf folgender Seite.) Der Weingeist destillirt schnell ab, und man kann dann nach Wegnahme des Dunstsammlers das Extract auf derselben Stelle fertig machen. Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Apparat gehandhabt werden kann, lässt keinen Vergleich mit der Ingangbringung einer Destillirblase zu.



HAGER's Dunstsammler im Wasserbade stehend. Durchschnittszeichnung.

Die vorstehende Figur ist das Bild des Durchschnitts eines Dunstsammlers, welcher auf einen Einsatzkessel (*a*) des sogenannten Dampfapparats (*g*) gesetzt ist. Der Dunstsammler ist ein konisches Hohlgefäss (der Winkel des Kegels beträgt 85—90°) aus Weissblech (*b*), umgeben von einem zweiten konischen Hohlgefässe, das durch den Trichter *c* und das Rohr *d* die Einrichtung des LIEBIG'schen Kühlers erhalten hat, so dass also der Kegel *b* ununterbrochen gekühlt werden kann. Innerhalb des Kegels *b* ist in einer etwas schiefen Ebene eine Rinne (*r*) angelöthet, die durch ein Rohr (*f*) nach aussen mündet. Der innere Hohlkegel hat einen Falz oder einen vorstehenden Rand, vermittelst dessen er dicht auf einen Kessel des Dampfapparats aufgesetzt wird. Es ist erklärlich, dass alle Dämpfe, welche bis an die Wandung des Kegels (*b*) gelangen, dort zu Tropfen verdichtet werden, sich in der Rinne (*r*) sammeln und durch das Rohr *f* abfliessen. Dieses Rohr verlängert man durch ein winklig gebogenes Glas- oder Blechrohr, um die abfliessende Flüssigkeit in ein in der Nähe aufgestelltes Gefäss zu leiten. Will man nun den Aether und Weingeist aus der Extractlösung abdestilliren, so füllt man mit letzterer eine porcellanene Schale halb voll und stellt diese in den Kessel *a*, der im Dampfapparate steht, setzt den Dunstsammler auf den Kessel und sorgt für einen gehörigen Zufluss von kaltem Wasser durch den Trichter *c*. Das warm gewordene Kühlwasser fliesst im gleichen Maasse durch das Rohr *d* wieder ab.

Das Abdestilliren des Weingeistes mit der Destillirblase kann in allen Fällen nur in der Wärme des Wasserbades und in zinnernen Gefässen vorgenommen werden. Eine Destillation aus kupfernen Gefässen, so wie über freiem Feuer ist nicht zulässig, weil im ersteren Falle das Extract kupferhaltig, im anderen Falle sehr leicht überhitzt wird.

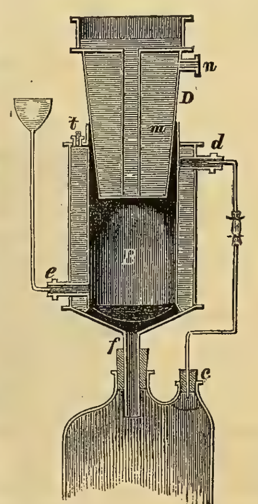
Der aus den Extractbrühen abdestillirte Weingeist enthält immer Riechtheile und darf nie als reiner Weingeist verbraucht werden. Man sammelt denselben, schüttelt ihn mit ungefähr $^1/_{100}$ gepulvertem Alaun, macerirt ihn mit frisch geglühter Holzkohle und rectificirt ihn aus dem Wasserbade. Dann noch ist er

oft nicht rein und geruchlos, aber doch wieder zur Bereitung vieler weingeistiger Extracte und einiger riechenden Tinkturen anwendbar.

Utensilien zur Bereitung der ätherischen und weingeistig-ätherischen Extracte.

Die Darstellung dieser Extracte durch Maceration des Vegetabils, Auspressen desselben, Filtriren der Colatur und Abdampfen oder Abdestilliren des Aethers ist zwar einfach, doch die grosse Flüchtigkeit des Aethers und der dadurch entstehende Verlust an werthvollem Material hat die Construction von sogenannten Aetherextractionsapparaten veranlasst, in welchen nicht nur das Vegetabil mit der wenigsten Menge Aether extrahirt werden kann, welche Apparate auch einen erwähnungswerthen Verlust an Aether nicht zulassen.

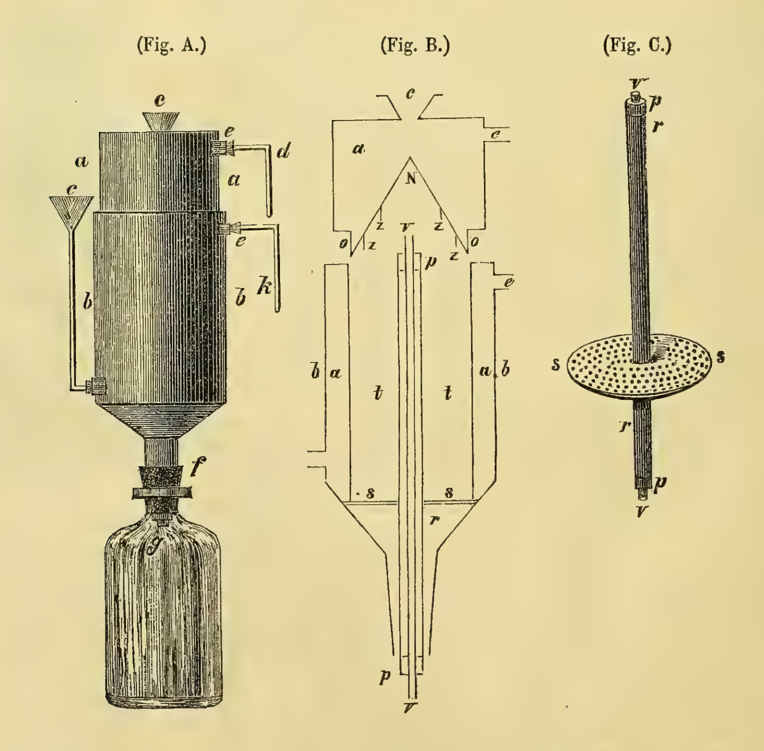
Der gebräuchlichste dieser Apparate ist der MOHR'sche Aetherextractionsapparat. Derselbe ist ganz aus Weissblech gearbeitet. Seine Wirkung besteht in einer circulären oder einer unaufhörlich in sich zurückkehrenden Destillation. Die folgende Figur zeigt den Durchschnitt des Apparats. Derselbe besteht aus 3 Haupttheilen. Dem Extractionscylinder *B*, der zweihalsigen Flasche *f c*, und dem Kühltopfe *D*. In den Raum *B*, welcher unterhalb durch einen Siebboden, mit einer Flanelldecke belegt, abgeschlossen ist, wird die zu extrahirende Substanz geschüttet. *B* hat eine Ausflusstülle *f*, welche mittelst Kork dicht in den einen Hals der Flasche eingesetzt ist. Der andere Hals der Flasche wird durch eine passende offene Röhre mit dem Tubus *d*, oberhalb an dem Cylinder *B*, in Verbindung gesetzt. Nachdem die genügende Menge Aether auf die Substanz gegossen ist, setzt man den Kühltopf *D* auf. Derselbe reicht ziemlich tief in den Extractionscylinder hinein und liegt (ungefähr bei *m*) in einer hervorstehenden Blechmanschette. Der Kühltopf hat einen Einsatz, der zunächst oberhalb das Kühlwasser aufnimmt, dieses nach dem Boden des Topfes führt, welches daselbst erwärmt in dem Raum *m* emporsteigt, um aus dem Tubus *n* abzufliessen. Auch das Extractionsgefäss *B* hat eine doppelte Wandung, deren Zwischenraum gleichfalls zur Aufnahme von Kühlwasser dient, welches in die Trichterröhre *e* eingegossen wird und durch eine in den Tubus *t* einzusetzende gebogene Röhre abfliesst. — Beim Aufgiessen der genügenden Menge Aether auf die Substanz in *B* wird ein Theil des Aethers mit extractiver Materie beladen in die zweihalsige Flasche, die in einem Wasserbade oder Sandbade steht, herabfliessen, hier erwärmt als Dampf durch die Röhre *c d* in das Gefäss *B* zurücktreten, sich dort an der Wandung des Kühltopfes *D* zu Tropfen verdichten und an dem Boden desselben sich ansammelnd auf die Substanz fallen, dieselbe aufs Neue durchdringend, um mit extractiver Materie beladen den Weg nach der Flasche zurückzunehmen. Die Continuirung dieses Actes hat die vollständige Extrahirung der Substanz zur Folge. Die weniger oder nicht flüchtige extractive Materie sammelt sich in der Flasche. Sobald der Aether an der Ausflusstülle *f* ungefärbt abfliesst, ist die Extraction beendigt. Die Wiedergewinnung des Aethers nun geschieht in der Art, dass man zuförderst die Röhre *c d* entfernt und die Oeffnung *c* der Flasche verstopft, den Tubus *d* mittelst einer Röhre mit einem Kühlapparat (LIEBIG'schen) verbindet. Nachdem das Kühlwasser aus dem Kühltopf *D* und durch Abwärtsdrehen der Trichterröhre



MOHR'scher Aetherextractionsapparat im Durchschnitt.

an *e* das Kühlwasser aus der Umwandung von *B* entfernt ist, wird in dieses Kühlreservoir heisses Wasser gegossen. Der in der Substanz in *B* vorhandene Aether wird nun durch die in den Tubus *d* eingesetzte Röhre auf dem Wege des angelegten Kühlapparats überdestilliren. Nachdem dies geschehen, wird noch besonders aus der zweihalsigen Flasche, nach Beseitigung des blechernen Apparataufsatzes, der überflüssige Aether abdestillirt.

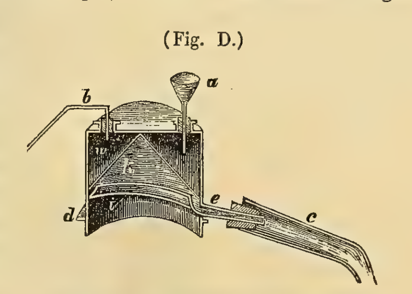
Der Mohr'sche Apparat entspricht nicht in allen Fällen den Anforderungen, welche die Praxis stellt. Einmal ist eine zweihalsige Flasche ein nothwendiger Theil dieses Apparates, obgleich häufig die Anwendung eines einhalsigen Gefässes, eines Stehkolbens als Kochgefäss etc. angenehmer ist, besonders, wenn es sich um Darstellung von Extracten mittelst Aetherweingeistes handelt. Zweitens ist das Kühlgefäss zu gross und mit Wasser gefüllt zu schwer im Verhältniss zu den übrigen Theilen des Apparats, auch hat es den Nachtheil, dass, wenn es nicht absolut perpendiculär oder besser, wenn sein Boden nicht vollkommen wagerecht in dem Extractionscylinder steht, der sich daran verdichtende Aether nur an einem Punkte des Bodenrandes abläuft, also nur stets eine Stelle der Substanzschicht durchdringt. Drittens füllt das Kühlgefäss einen zu grossen Theil des Extractionscylinders aus, so dass ein Raum, der durch die zu extrahirende Substanz in Anspruch genommen werden könnte, verloren geht. Alle diese Aussetzungen kommen an dem Hager'schen Extractionsapparate in Wegfall. Dieser Apparat, aus Weissblech gearbeitet, besteht aus dem hohl-



wandigen Cylinder *b b* Fig. A., der mittelst eines durchbohrten Korkes *f* in den Hals eines Stehkolbens oder einer Flasche *g* fest und dicht eingesetzt wird.

a a ist ein deckelförmiges Hohlgefäss und dient als Kühler. In das untere Ende des Cylinders *b b*, welcher den Raum zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz bietet, wird ein blecherner Siebboden *s s*, den man mit einer Scheibe Leinwand bedeckt, gelegt. In die Mitte des Siebbodens *s s* ist ein Blechrohr *r r* eingelöthet, welches seiner ganzen Länge nach eine weite offene Glasröhre *v v* umschliesst. Diese Glasröhre ist vermittelst zweier durchbohrter Korke *p p* fest eingesetzt. Nachdem die zu extrahirende Substanz in den Raum *t t* geschüttet, zusammengedrückt, und darauf die genügende Menge Aether oder Weingeist gegossen ist, setzt man das Kühlgefäss (*a a* Fig. A) auf, und legt zur Beförderung eines dichten Schlusses ein Lutum aus Leinsamenpulver und Mehl herum. Das Kühlgefäss hat einen konisch vertieften Boden *N* (Fig. B.). In der Vertiefung laufen parallel zwei angelöthete blecherne Ringe *z z* mit wellenförmigem Rande. Während der Extractionsoperation steigen die Dämpfe des Menstruums aus der Flasche *g* durch die Glasröhre *v v* in die Vertiefung des Kühlgefässes, werden daselbst tropfbar flüssig und tropfen von den Ringen *z z* auf die Substanz nieder. Wenn auch der Apparat keine mathematisch genaue perpendiculäre Lage hat, so wird das Menstruum doch gleichmässiger auf die Substanz niedertropfen. Die Räume *a a a* (Fig. A, B.) enthalten das Kühlwasser, welches durch die Trichterröhre *c* (Fig. A) und die Oeffnungen *c* (Fig. B) eintritt, und aus *e*, *e* abfliesst. Sobald das Menstruum farblos abtropft, entfernt man nach einiger Abkühlung des Apparats schnell das Kühlgefäss *a a* (Fig. A) und setzt den Helm (Fig D) auf, unter den Rand *d* etwas Lutum legend. Der Helm ist zugleich Kühlgefäss. Durch den Trichter *a* fliesst das Kühlwasser in den Raum *w*, durch die Röhre *b* ab. Der konische Theil *k* des Helmes hat an seiner Basis eine etwas schräg laufende Rinne *i*, welche in das Abflussrohr *e*, das mittelst eines (gläsernen) Rohres *c* zum Abtropfen mit einer Vorlage in Verbindung steht, ausläuft. Indem der Raum *w* fortwährend mit Kühlwasser gespeist wird, und nachdem man in den Raum der doppelten Wandung des Cylinders *b b* (Fig. A und B) heisses Wasser gegossen und die Flüssigkeit in der Flasche *g* wieder zum Kochen gebracht hat, geht die Destillation des Menstruums vor sich. Die Dämpfe desselben verdichten sich in dem Konus *k* fliessen als Tropfen in die Rinne *i* und fallen, da letztere geneigt ist, in *e* (Fig. D) hinein. Um die Wärmeleitung zwischen Helm und Extractionscylinder zu stören, wendet man eine dickere Schicht Lutum an, auch kann man, besonders wenn Weingeist das Menstruum ist, an *e* (Fig. D.) einen LIEBIG'schen Kühler anlegen.

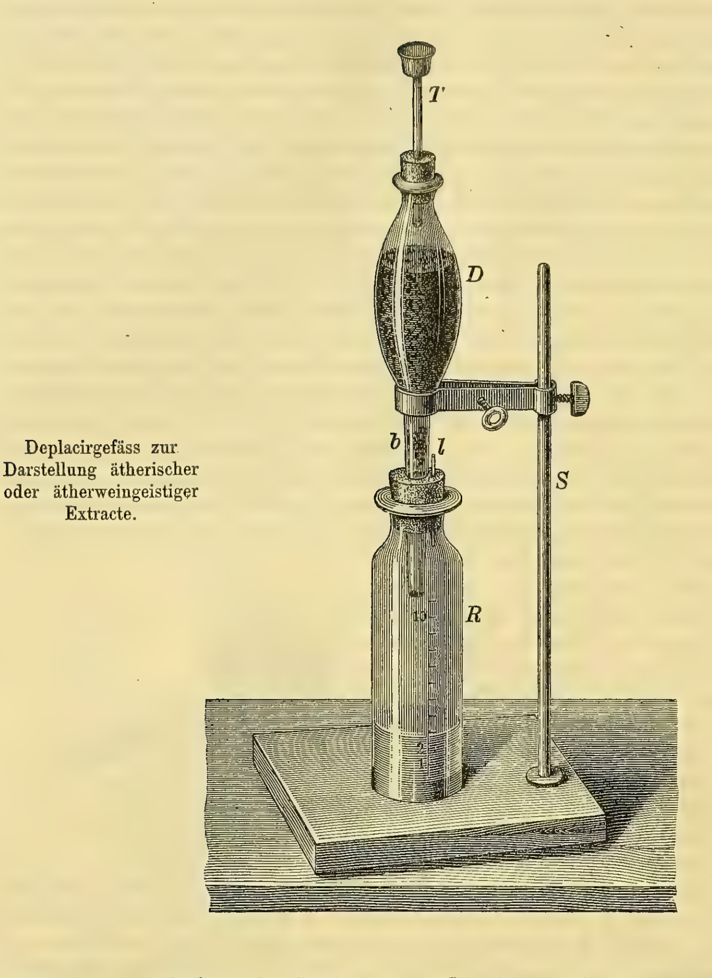
(Fig. D.)



Destillirhelm zum HAGER'schen Aetherextractionsapparat.

Der Aether oder weingeisthaltige Aether, welcher durch vorgedachte Destillation gewonnen wird, kann nur zu ähnlichen Arbeiten wieder benutzt werden.

Zur Darstellung kleiner Mengen ätherischer oder äther-weingeistiger Extracte genügt eine Deplacirvorrichtung, wie sie in umstehender Abbildung wiedergegeben ist. Ein Deplacirtrichter (*D*), welcher mit einem breiten Korke geschlossen werden kann, ist auf den Recipienten (*R*) vermittelst eines durchbohrten Korkes, dem ein enges Luftröhrchen (*l*) eingefügt ist, aufgesetzt. Er enthält die zu extrahirende Substanz in Pulverform, und ist nach unten in seinem Ausflussrohre, ungefähr bei *b* durch einen lockeren Ballen Fliesspapier und darüber mit einem lockeren Bausch Baumwolle geschlossen. In seine Einfüllöffnung ist



Deplacirgefäss zur Darstellung ätherischer oder ätherweingeistiger Extracte.

mittelst eines Korkes ein Trichter zum Eingiessen des Menstruums, des Weingeistes oder Aethers, eingesetzt. Dem Apparat wird mittelst eines Stativs Halt und Sicherheit gegeben. Der Aether wird im Recipienten abgewogen, um den Stand seines Niveaus an der Maassscala zu erfahren, dann in ein anderes Gefäss gegossen und der Deplacirapparat zusammengesetzt. Man giesst nach und nach so viel Aether durch den Trichter (T) auf die gepulverte Substanz, dass diese gut durchtränkt ist und stellt die vorgeschriebene Zeit der Maceration bei Seite. Alsdann setzt man das Aufgiessen des Aethers in angemessenen Portionen fort, bis das Colaturmaass im Recipienten erreicht ist, oder bis der abtropfende Aether fast farblos erscheint. Man gebraucht selten hierzu die Quantität Aether oder Aetherweingeist, welche die Pharmakopöe vorschreibt. Von dem Aetherauszuge, der an und für sich ein filtrirter ist, wird das flüssige Menstruum aus einem Kolben im Wasserbade abdestillirt. Dieser Deplacirapparat genügt bei Darstellung der ätherweingeistigen Extracte unserer Pharmakopöe und sind vorstehend beschriebene Aetherextractionsapparate vollständig zu entbehren.

Extracte aus frischen narkotischen Vegetabilien.

Die Bereitung derselben besteht zuvörderst im Auspressen des Saftes. Das Vegetabil wird, nachdem es mit Wasser schnell abgewaschen ist und man das Wasser hat abtropfen lassen, zerkleinert, entweder mit dem gewöhnlichen Schneidemesser oder in einem hölzernen Stampftroge mit einem Stossmesser, dessen Schneide eine S förmige Gestalt hat. Die sehr saftigen Vegetabilien bringt man in die gröbere Speciesform, die weniger saftreichen in die feinere und stösst sie dann in einem steinernen Mörser mit einem schweren hölzernen Pistill, fehlt ein steinerner Mörser, in einem messingenen zu einem Musse oder Breie, welcher nach Durchmischung mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes Wasser in hanfleinene Säcke gefüllt mit der Schraubenpresse ausgepresst wird. Der Pressrückstand wird wieder mit etwas Wasser zu einem Breie angerührt und nochmals stark ausgepresst. Nach dieser zweiten Pressung ist er genügend erschöpft. Der ausgepresste Saft wird alsbald im Wasserbade bis auf 80° C. erhitzt, um eine Coagulation der Eiweissstoffe, welche wiederum Chlorophyll und andere indifferente Stoffe umhüllen, herbeizuführen, dann colirt, nun bis auf den zehnten Theil vom Gewicht des verwendeten Vegetabils eingedampft und dieser Verdampfungsrückstand mit einem gleichen Gewicht 90 proc. Weingeist durchmischt 24 Stunden bei Seite gestellt. Während dieser Zeit bildet sich ein breiiger Absatz, aus Albumin, Fibrin, Satzmehl, pflanzensauren Salzen (Kalkoxalat) bestehend. Nach dem Auspressen wird dieser Absatz nochmals mit halb soviel verdünntem Weingeist wie vorhin mit starkem Weingeist gemischt und wiederum ausgepresst. Die filtrirten Colaturen werden endlich in ein dickes Extract verwandelt. Im Uebrigen vergl. unter *Extractum Belladonnae* und S. 617.

Extractconsistenz.

Man pflegt den Consistenzgraden folgende Bezeichnungen zu geben: Syrup- oder Mellagoconsistenz (dünne Extractconsistenz), gewöhnliche Extractconsistenz oder Honig- oder Mussconsistenz (dicke Extractconsistenz); (das Extract lässt sich in Fäden ziehen, welche aber zusammenfliessen) und Pulverform (trockne Extractconsistenz). Diese Consistenzgrade beziehen sich sämmtlich auf völlig erkaltete Extracte. Beim Abdampfen der Extractlösung untersucht man den Rückstand derselben in der Art auf den Consistenzgrad, dass man eine Probe in Grösse einer Haselnuss auf einer glatten porcellanenen oder gläsernen Fläche erkalten lässt und die erkaltete Probe prüft. So lange das Extract warm ist, ist es immer weicher als nach dem Erkalten. Die Extracte, welche zu Pulver gemacht werden sollen, werden bis zur dichten Pillenconsistenz eingedampft und noch warm mit den Fingern zu Flocken oder Lamellen zerzupft an einem trocknen Orte und bei gelinder Wärme (35—40° C.) ausgetrocknet. Das Extract, welches soweit trocken ist, dass es in der Wärme mit den Fingern zerzupft werden kann, lässt sich zwar erkaltet zu Pulver zerreiben, es fliesst aber in dem Aufbewahrungsgefäss zu einer festen Masse zusammen. Das nachherige völlige Austrocknen bei der erwähnten gelinden Wärme ist also eine Nothwendigkeit. Alle trocknen Extracte, welche nicht an Gerbstoff reich sind, sind auch mehr oder weniger hygroskopisch. Ueber die trocknen narkotischen Extracte siehe das folgende.

Trockne narkotische Extracte

bilden eine besondere Klasse Extracte. Da die narkotischen Extracte, welche Mussconsistenz haben, häufig in Pulvermischungen ordinirt werden, so hat die Pharmakopöe es zulässig erklärt, dieselben auszutrocknen und mit soviel Dex-

trin vermischt vorräthig zu halten, dass 2 Th. des trocknen Extracts einem Theile des mussdicken Extracts entsprechen.

Vor circa 10 Jahren wurde statt des Dextrins Milchzucker genommen, welcher unbedingt ein unschuldiges Constituens war, die damit verbundenen trockenen Extracte hatten aber dennoch die unangenehme Eigenschaft, Feuchtigkeit anzuziehen und ihre Pulverform einzubüssen. Die Preussische Pharmakopöe glaubte diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass sie Süssholzpulver in Stelle des Milchzuckers setzte. Dadurch wurde nur der Geschmack der narkotischen Extracte wesentlich abgeändert, die hygroskopische Eigenschaft der Mischung war nur wenig gemindert und die Lösung des Extracts wegen Unlöslichkeit des Constituens eine trübe und unappetitliche. Vorschläge, das Constituens durch Kartoffelmehl oder durch das Pulver der weissen Bohnen zu ersetzen, fanden keine Aufnahme, obgleich diese Substanzen die mindest hygroskopischen Mischungen ergaben. Dextrin kam nun an die Reihe, es wurde von mir und einigen meiner Freunde versucht, dennoch trat ich damit nicht hervor, weil ein gutes und reines Dextrin im Handel nicht zu erlangen war. Im Jahre 1865 empfahl BEHRENS, Apotheker in Lausanne, in der Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie das Dextrin zur Darstellung der trocknen narkotischen Extracte. Diese Empfehlung fand günstige Aufnahme, so dass selbst die Regierung in Preussen die Darstellung der trocknen narkotischen Extracte mit Dextrin zuliess. Man benutzte anfangs die bessere Sorte Dextrin des Handels, dann ein gereinigtes Dextrin, welches nämlich aus seiner concentrirten wässrigen Lösung mittelst Weingeistes gefällt war, heute nun das reine Dextrin, wie es der Apotheker FICINUS bereiten lehrte und unsere Pharmakopöe auch bereiten lässt.

Die Darstellung der trocknen narkotischen Extracte geschieht am besten in folgender Weise. Auf einen flachen erwärmten Porcellanteller (nicht in einen Pulvermörser, welcher innen ohne Glasur ist) giebt man 22 Gm. gepulverest Dextrin und dazu 25 Gm. des narkotischen Extracts von Mussconsistenz, bewirkt die Mischung mit einem eisernen (besser porcellanenen) Spatel, breitet die Masse auf dem Boden des Tellers dünn aus, klebt auf den Rand des Tellers die Angabe über Menge und Art des Extracts, bedeckt den Teller mit einer Papierscheibe und stellt ihn in den Trockenschrank, in welchem eine Temperatur von 30 — 40° zur Austrocknung der Masse ausreicht. Die Pharmakopöe normirt zwar die anwendbare Temperatur zu 40—50° C., dennoch dürfte eine geringere Temperatur die narkotischen Eigenschaften des Extracts weniger beeinträchtigen. Alle zwei Tage sticht man die Masse um, und wenn sie noch warm eine Consistenz zeigt, dass sie mit den Fingern geknetet nicht mehr anhängt, zerzupft man sie zu dünnen Streifen, conspergirt sie mit circa 5 Gm. Dextrinpulver und trocknet sie bei derselben Temperatur so lange aus, bis sie spröde bricht. Dann wägt man die trockne Masse und setzt noch so viel Dextrinpulver hinzu, dass ihr Gewicht gerade 50 Gm. beträgt. Das Ganze wird nun zu einem mittelfeinen Pulver zerrieben, alsbald in kleine trockne Flaschen von circa 20 Gm. Capacität eingefüllt, die Flaschen gut verkorkt und tectirt. Das Gefäss für den Recepturgebrauch verschliesst man am besten mit Stopfen aus Linden- oder Pappelholz.

Das in dieser Art bereitete Extractpulver ist nur unbedeutend hygroskopisch, und bei einiger Sorgsamkeit, das Gefäss nach dem Oeffnen bald wieder zu schliessen, bewahrt das Extract seine Pulverform über Jahr und Tag.

Solche trockene Extracte sind:

Extractum Aconīti siccum.
Extractum Belladonnae siccum.
Extractum Conīi siccum.

Extractum Digitālis siccum.
Extractum Hyoscyămi siccum.
Extractum Lactūcae virōsae siccum.

Extractum Pulsatillae, *Extractum Stramonii* werden zu Pulvermischungen kaum angewendet.

Diese trocknen narkotischen Extracte sind nur zur Bequemlichkeit des Pharmaceuten da und gehen den ordinirenden Arzt nichts an. Letzterer verschreibt das Extract, und wenn es in eine Pulvermischung eingeht, oder in sehr kleinen Mengen Mixturen zugesetzt werden soll, nimmt der Pharmaceut von dem trocknen Extracte eine doppelte Menge. Es ist daher zweckmässig, auf die Signatur dieser Extractpulver den Vermerk „*sumatur duplum*" zu setzen.

Extractlösungen.

Früher hielt man in den Apotheken zum Zweck der Erleichterung in der Receptur die narkotischen Extracte in schwach weingeistiger Lösung vorräthig. Diese Lösungen erlaubten das Abwägen kleiner Mengen Extract. In Preussen ist das Vorräthighalten dieser Lösungen untersagt. Die Gründe, mit welchen die betreffende Verordnung gerechtfertigt wird, sind allem Anscheine nach nicht aus einer pharmaceutischen Quelle geflossen. Es wurde gesagt, dass: Alles ordentlich und genau abgewogen werden soll, laut §. 2, sub. c. Tit. III. der revid. Apothekerordnung vom 11. October 1801. Es habe sich ferner herausgestellt, dass vorräthig gehaltene Extractlösungen schnell durch Schimmelbildung oder andere Zersetzungen verderben, ausserdem die Extractlösung Bodensätze bilde und dennoch ohne Aufschüttelung zur Dispensation gelange.

Es bedarf wohl keiner Erklärungen, diese Gründe zu widerlegen. Daher halte ich es für nothwendig, die Vorschrift zu den Extractlösungen hier anzugeben. Man löst 4 Th. Extract in 5 Th. destill. Wasser und mischt ein Gemisch aus 2 Th. Weingeist und 1 Th. Wasser hinzu. Da das Abwägen kleiner Mengen dieser Extractlösungen auf der Tarirwage nicht gut angeht, so ist für jedes Gefäss, welches als Standgefäss der Lösung benutzt wird, auch das Gewicht und Gehalt der Tropfen zu erforschen und auf der Signatur des Gefässes zu vermerken z. B. 10 Gutt. cont. 0,1 Gm. Extracti. Da die trocknen narkotischen Extracte sich in wässriger und schwach weingeistiger Flüssigkeit lösen und die Wägung kleiner Mengen viel sicherer geschehen kann, so wäre dies ein triftiger Grund, die Extractlösungen zu verwerfen. Dass die Extractlösung vor jedesmaliger Dispensation umgeschüttelt werden muss, ist eine selbstverständliche Bedingung.

Extractausbeute.

Dieselbe ist nicht immer eine constante. Art der Extractbereitung, dann aber die Beschaffenheit des Vegetabils, welche von Boden, Kultur, Witterungseinfluss, Einsammlungszeit abhängig ist, sind von wesentlichem Einfluss auf die Menge des zu gewinnenden Extracts. Getrocknete Vegetabilien geben in der Praxis gemeiniglich mehr Extract als frische, und frischgetrocknete das meiste, dagegen Jahre lang gelegene weniger Extract. Die über die Ausbeute der verschiedenen Extracte gemachten Gewichts-Angaben können daher nur als annähernde gelten.

Aufbewahrung der Extracte.

Die Extractbereitungsmethoden sind soweit vervollkommnet, dass sich die gewonnenen Extracte bei einiger sorgsamen Aufbewahrung gut erhalten. Extracte von Mellagodicke und trockne Extracte sollen in Flaschen mit Korkstopfen

bewahrt werden. Sind die trockenen pulvrigen Extracte gehörig ausgetrocknet, so bleiben sie bei dieser Aufbewahrung auch pulvrig, im anderen Falle backen sie zu festen Massen zusammen. Die Korkstopfen der Flaschen mit trockenem oder dünnem Extract kitten sich gewöhnlich fest in den Flaschenhals ein und zerbröckeln oder brechen ab beim Herausnehmen, wobei auch wohl Korkstückchen auf das Extract fallen und dieses verunreinigen. Diese Korke werden passender durch Stopfen aus Pappel- oder Lindenholz ersetzt, jedoch wage ich nicht die Behauptung, dass solche Holzstopfen Gnade vor den Revisoren finden werden, da die Pharmakopöe Korkstopfen vorschreibt.

Die Extracte von Musconsistenz werden in steingutenen oder porcellanenen Töpfen mit Deckeln von derselben Masse verschlossen aufbewahrt, wobei zu bemerken ist, dass das Abstreichen des Extracts vom Spatel stets nur an einer Stelle des Gefässrandes geschehen soll, wenn innerhalb des Gefässes für diesen Zweck keine hervorragende Kante vorhanden ist. Die Pharmakopöe schreibt als Aufbewahrungsgefässe thönerne glasirte oder porcellanene Gefässe vor. Es enthalten nun alle Glasuren auf Thon Bleioxyd, welches von den in fast jedem Extract vorhandenen freien Säuren nicht unberührt gelassen wird. Oben empfahl ich steingutene, in welchen sich die Extracte ganz gut conserviren. Ob nun letztere Gefässe ohne Glasur, welche von der Pharmakopöe vorgeschrieben wird, zulässig zu erachten sind, lässt sich schwerlich voraussagen.

Alle Extracte sollen an einem kühlen und trockenen Orte aufbewahrt werden. Für die trockenen Extracte ist ein kühler Ort in der That gegenstandslos, denn sie conserviren sich auf der Materialkammer sicher am besten, und auch die nicht trockenen Extracte werden an derselben Stelle nichts verlieren, vorausgesetzt, dass die Gefässe mit Deckeln und nicht bloss mit Papier tectirt sind. Unter einem kühlen Orte versteht die Pharmakopöe jedenfalls nur den Keller, und ein Keller mit dem Prädicat eines trocknen Ortes ist, wie jeder weiss, eine grosse Seltenheit. In nur wenigen Apotheken findet man eine sogenannte Tincturenkammer, welche im Allgemeinen ein *locus siccus* et *frigidus* ist. Wenn der Keller als ein geeigneter Aufbewahrungsort der Extracte nicht angesehen werden kann und eine Tinkturenkammer nicht vorhanden ist, dann ist die Auffindung des *locus frigidus et siccus* eine sehr schwierige Aufgabe für den Apotheker. Es wird wohl das Beste sein, die Extracte da aufzubewahren, wo sie bisher aufbewahrt wurden, und diesem Ort *nolens volens* die Eigenschaften **kühl** und **trocken** beizulegen.

Prüfung der Extracte.

Die Pharmakopöe fordert, dass die Extracte den Geruch und Geschmack derjenigen Substanzen haben sollen, aus welchen sie bereitet werden. Diese Forderung ist nur eine formelle und zur Bestimmung der Identität des Extracts als nöthig erachtete, da andere sichere und leicht auszuführende Reactionen zur Erkennung der Abstammung eines Extracts nicht bekannt sind. Für denjenigen, welcher sich nicht eines scharfen Geruchssinnes erfreut, möge die Bemerkung dienen, dass eine concentrirte Extractlösung nach Zusatz von etwas Kalicarbonatlösung beim gelinden Erwärmen einen stärkeren Geruch entwickelt, besonders die Lösungen narkotischer Extracte. Da nun die meisten Apotheker durch die heutigen Verhältnisse gezwungen sind, die Extracte aus fremden Händen zu beziehen, eine Verwechselung ferner des einen Extracts mit einem anderen leicht möglich ist, so sei ihnen die Prüfung der Extracte auf Identität ans Herz gelegt. Vor allen Dingen ist eine Verwechselung eines unschuldigen Extracts mit einem narkotischen zu fürchten. Man löst circa 5 Gm. des Extracts in 5 Gm. Wasser. Es genügt von dieser Lösung einen Tropfen auf die Zunge zu bringen und den Geschmack zu prüfen. Dann versetzt man die Lösung mit ca.

2 Gm. Kalicarbonatlösung und erwärmt gelinde, um den Geruch zu prüfen. Geben Geschmack und Geruch Anlass zu einem Zweifel, so schüttelt man die alkalische Extractlösung entweder mit Aether, Chloroform oder Petroläther aus, je nach Löslichkeit des Alkaloids oder Bitterstoffs in diesen Menstruen. In manchen Fällen schüttelt man erst mit dem einen, dann mit dem anderen dieser Menstruen aus. Diese Ausschüttel-Lösungen vertheilt man in kleineren Portionen auf Uhrgläser oder gläserne Näpfchen mit perpendiculärer Seitenwandung und lässt sie abdunsten, um dann den Rückstand speciell zu untersuchen. Viele Bitterstoffe und indifferente Stoffe sind in Aether nicht löslich, wie Colocynthin, Digitalin, Lactucin, Menyanthin, Gentiopikrin, Chelidonin, einige wenig löslich, wie Columbin, Dulcamarin, Quassiin, Erythrocentaurin, Gratiolin, Cnicin. Leicht löslich in Aether sind Stramonin, Cascarillin, Chelerythrin, Santonin. In einigen Extracten finden sich Gerbstoffe besonderer Art, wodurch sie sich von anderen Extracten unterscheiden.

Eine zweite Forderung der Pharmakopöe ist die Abwesenheit einer Verunreinigung mit Kupfer oder Zinn. Beide Metalle sind giftige. Das letztere hat die gute Eigenschaft, mit den Pflanzensäuren mehr oder weniger unlösliche Verbindungen einzugehen, so dass solche Zinnverbindungen gewöhnlich in den Bodensätzen der Extractbrühen verbleiben und mit diesen Bodensätzen auch beseitigt werden. Nicht so steht es mit dem Kupfer, dessen Verbindungen mit organischen Säuren eine grosse Löslichkeit in Wasser und verdünntem Weingeist besitzen. Sicher bewahrt man die Extracte vor diesen metallischen Verunreinigungen, wenn man bei ihrer Bereitung kupferne, zinnerne oder verzinnte kupferne Gefässe gänzlich vermeidet. Nur da, wo Kochungen nöthig sind, verwende man blank gescheuerte kupferne Gefässe. Die Prüfung auf Kupfer in den Extracten geschah bisher in der Weise, dass man blanke Eisenstäbe in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte wässrige Extractlösung stellte und einige Stunden später nachsah, ob das Eisen sich mit einer Kupfermetallschicht überzogen zeigte. Diese Methode ist eine ungenügende, weil mehrere organische Säuren die Bildung dieses Kupferüberzuges mehr oder weniger verhindern oder die Eisenfläche färben und die Reaction undeutlich machen. Besser und sicherer ist ein blanker Zinkstab, welcher in die mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemachte Extractlösung gestellt sich bei Gegenwart von Kupfer innerhalb einer halben bis ganzen Stunde mit einer braunen Decke bekleidet. Diesen Ueberzug wäscht man durch Eintauchen in Wasser rein und trocknet ihn durch gelindes Erwärmen des Zinkstabes in der Weingeistflamme, um ihn in seinem Glanze dem Auge als Kupferüberzug deutlich zu machen. Will man seine Identität chemisch nachweisen, so sammelt man ihn durch Abschaben mit einem Messer, giebt ihn in ein trockenes Reagirglas, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt, versetzt mit Weingeist, lässt das Kupfer absetzen, decanthirt die Flüssigkeit und löst unter gelinder Erwärmung das zurückbleibende Kupfer mit circa 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser und bringt einige Tropfen dieser Flüssigkeit auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammen, woraus eine dunkelbraunrothe Färbung erfolgt.

Bei Abwesenheit des Kupfers und Gegenwart von Zinn überzieht sich der Zinkstab mit einer matten grauweissen Schicht, welche man durch Eintauchen in Wasser reinigt und durch Erwärmen des Zinkstabes trocknet. Sie zeigt sich dann immer nur als matter weisslicher Ueberzug. Um ihn chemisch als Zinnüberzug zu bestimmen, sammelt man ihn durch Abschaben mit einem Messer, übergiesst ihn mit 4—6 Tropfen Salpetersäure, erwärmt und kocht einige Minuten vorsichtig und verdünnt die Lösung mit mehreren CC. Aetzammon. In

der Ruhe sondert sich das amorphe Zinnoxyd als voluminöser weisser Niederschlag ab.

Bei Gegenwart von Kupfer und Zinn ist der Ueberzug des Zinnes dem Kupferüberzuge ähnlich, nur etwas heller an Farbe. Will man hier die Gegenwart des Zinnes constatiren, sammelt man den Ueberzug durch Abschaben mit einem Messer und behandelt ihn in gleicher Weise wie vorstehend zur Bestimmung des Zinnüberzuges angegeben ist.

Bei Abwesenheit von Zinn und Kupfer bleibt der Zinkstab unverändert.

Extractum Absinthii.

Wermuthextract. Extractum Absinthii. *Extrait d'absinthe. Extract of wormwood.*

Nimm: Wermuthkraut zwei (2) Theile. Mit Weingeist und gemeinem Wasser, von jedem sechs (6) Theile, übergossen werde es vierundzwanzig Stunden digerirt, dann ausgepresst. Der Rückstand wird, nachdem Weingeist und gemeines Wasser, von jedem drei (3) Theile, aufgegossen sind, in gleicher Weise behandelt. Die zusammengegossenen und filtrirten Flüssigkeiten werden zur dickeren Extractconsistenz gebracht.

Es sei grünbraun und in Wasser trübe löslich.

Gemäss den Vorschriften früherer Pharmakopöen war das Wermuthextract ein rein wässriges, obgleich schon damals die Schwerlöslichkeit des Absinthiins, des Wermuthbitterstoffes, in Wasser nicht unbekannt war. Da das mit Weingeist dargestellte Wermuthextract etwas flüchtiges Oel und auch Harzstoffe enthält, so ist seine Lösung in Wasser trübe. 100 Theile des getrockneten Wermuthkrautes geben wässriges Extract 20—23 Th., Extract mit verdünntem Weingeist dargestellt 17—19 Th. aus.

Extractum Aconiti.

Eisenhutextract. Extractum Aconiti Tuberis. *Extrait d'aconit. Extract of aconite.*

Nimm: Grobgepulverte Eisenhutknollen zwei (2) Theile. Mit vier (4) Theilen verdünntem Weingeist übergossen, macerire man sie in einem verschlossenen Gefässe und unter öfterem Umrühren acht Tage hindurch, dann presse man aus. Der Rückstand wird, nachdem aufs Neue drei (3) Theile verdünnter Weingeist aufgegossen sind, in gleicher Weise behandelt. Die zusammengemischten Tincturen werden filtrirt und bei gelinder Wärme in ein dickes Extract verwandelt.

Es sei von gelbbrauner Farbe, in Wasser mit gelbbrauner Farbe trübe löslich.

Man bewahre es mit Vorsicht auf.

Früher liessen die Pharmakopöen, die Brittische, Französische, Englische, Schweizerische, Belgische Pharmakopöe auch noch heute das Akonitextract aus dem Akonitkraute bereiten. Die letzte Preussische, die Oesterreichische und unsere Deutsche Pharmakopöe lassen es aus den Akonitknollen darstellen. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit, denn das Akonitknollenextract ist mindestens 6 mal akonitinreicher und stärker wirkend als das Extract aus dem Kraute. Auf diesen Unterschied hat sowohl der dispensirende Pharmaceut wie der ordinirende Arzt zu achten, besonders an den Grenzen der Länder, in welchen noch das Akonitextract aus dem Kraute officinell ist. Die Verfasser der Deutschen Pharmakopöe hätten mit Rücksicht auf diesen Punkt, um jede Verwechselung zu verhüten, ihr Akonitextract *Extractum Tubĕris Aconīti* nennen sollen. Denselben Vorwurf machte ich (1863) bereits den Verfassern der *Ph. Boruss.* in meinem Commentar zu letzterer Pharmakopöe, wie man sieht, ohne Wirkung. Diese Vorsicht lag vielleicht zu nahe, so dass sie vor der Unzahl von Rücksichten, welche bei Abfassung der Pharmakopöe genommen werden mussten, übersehen wurde.

Die Ausbeute Extract aus den officinellen trockenen Akonitknollen, d. h. den zur Zeit der Blüthe des Sturmhuts gesammelten Knollen, beträgt 16—18—20 Proc. Aus den im Frühjahre oder im Spätherbste gesammelten Knollen, welche zuckerreicher sind, erhält man bis zu 33,3 Proc. Extract, welches natürlich nur von halb so grosser Wirksamkeit ist. Dieser Umstand macht das Akonitextract für den Arzt zu einem unsicheren Medicament. Wie man die zu verschiedenen Zeiten gesammelten Akonitknollen unterscheidet, soll in der Commentation an der betreffenden Stelle erörtert werden.

Das Akonitextract wird auch in trockener Form, als *Extractum Aconīti siccum* vorräthig gehalten. Ueber die Darstellung desselben vergl. S. 624.

Das Akonitextract ist ein giftiges Medicament, bei dessen Dispensation die vorschriftsmässigen stärksten Einzeln- und Gesammtgaben zu beachten sind. Die stärkste Einzelgabe normirt die Pharmakopöe zu 0,025 Gm. oder 25 Milligm., die Gesammtgabe auf den Tag zu 0,1 Gm. oder 1 Decigm. Man giebt es zu 0,005—0,01—0,02 in Lösung oder Pillen bei aus Erkältung entstandenen Neuralgien, Gicht, Rheumatismus, Migräne etc., gebrauchtes auch äusserlich (1 auf 5 Fett) bei neuralgischen und rheumatischen Beschwerden.

Extractum Aloës.

Aloëextract. Extractum Alŏës. *Extrait d'aloès. Extract of aloes.*

Nimm: Gepulverte Aloë einen (1) Theil. Mit vier (4) Theilen destillirtem Wasser übergossen macerire sie achtundvierzig Stunden

hindurch und rühre öfter um. Dann setze zum Absetzen bei Seite, seihe durch und verwandele die klare Flüssigkeit in ein trockenes Extract.

Es soll ein gelbbraunes, in Wasser trübe lösliches Pulver sein.

Ein Drittel bis fast die Hälfte der Masse der Aloë besteht in einem für sich in Wasser nicht löslichen Harze, welchem jede drastische Wirkung abgeht, das übrige der Masse ist ein in Wasser leicht löslicher Extraktivstoff-ähnlicher Körper, welchem hauptsächlich die medicinischen Eigenschaften der Aloë angehören. Wird die gepulverte Aloë mit weniger als der vierfachen Menge Wasser macerirt, z. B. mit der zweifachen, so löst die concentrirte Lösung das Harz zugleich mit auf. Je dünner diese wässrige Lösung ist, um so weniger Harz vermag sie aufzulösen. Dies sind Gründe, warum das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Gewichtsverhältniss des Wassers und der Aloë genau inne gehalten werden muss. Wird heisses Wasser genommen, so löst sich die Aloë fast ganz auf, nach dem Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil des Harzes ab. Von dem Harzabsatze, welcher die Consistenz eines dickflüssigen Honigs hat, lässt sich die wässrige Lösung durch Decanthation ohne Schwierigkeit absondern. Die colirte Lösung wird im Wasserbade unter Umrühren eingetrocknet. Sobald sie noch warm die Consistenz der Pillenmasse zeigt, wird sie in dünne Lamellen zerzupft, welche auf porcellanenen Tellern bei einer Temperatur von 40—50° C. so lange getrocknet werden, bis sie beim Zerbrechen auf der Bruchfläche nur mattglänzend erscheinen. Hierauf werden sie zu einem groben Pulver zerrieben. In Form eines feinen Pulvers backt das Extract leichter zusammen, so dass es sich später gewöhnlich nur mit vieler Mühe aus den Gefässen herausnehmen lässt.

Die gehörige Austrocknung ist der wesentlichste Theil bei der Darstellung dieses Extractes. Wird dieselbe nämlich nur soweit ausgeführt, bis sich das Extract zu Pulver zerreiben lässt und man bringt dieses Pulver in die Standflasche, so genügt ein Minimum Luftfeuchtigkeit, um die ganze Pulvermenge zu einer festen Masse zusammenfliessen zu lassen. Ist dagegen die Masse in der Form dünner Lamellen so weit und so lange in der besagten Temperatur ausgetrocknet, bis sich keine stark glänzende Bruchfläche mehr zeigt, so bleibt das Extractpulver bei einiger sorgfältigen Aufbewahrung unverändert. Die Austrocknung geht um so exacter vor sich, in je dünnere Lamellen die Masse zerzupft ist.

Das Aloëextract enthält noch kleine Mengen Harz, wesshalb es sich auch in vielem Wasser trübe löst.

Aus der glänzenden Aloë bereitet ist es ein gelbbraunes Pulver, welches den Geruch der Aloë besitzt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 50 Proc.

Extractum Aloës Acido sulfurico correctum.

Mit Schwefelsäure versetztes Aloëextract.

Nimm: Aloëextrakt acht (8) Theile. In zweiunddreissig (32) Theilen destillirtem Wasser aufgelöst mische ihnen tropfenweise einen (1) Theil reine Schwefelsäure hinzu. Hierauf verwandele die

Flüssigkeit durch Abdampfen in einem porcellanenen Gefässe in ein trockenes Extract.

Es soll ein schwarzbraunes, in Wasser etwas trübe lösliches Pulver sein.

Dieses Präparat stammt noch aus einer Zeit, wo man glaubte, die medicinische Wirksamkeit der Arzneikörper durch Zusatz von Schwefelsäure vortheilhaft zu modificiren.

Das Abdampfen und Eintrocknen der Lösung geschieht in einem porcellanenen Gefässe, das Austrocknen in ähnlicher Weise wie unter *Extractum Aloës* angegeben ist. Eiserne Spatel sind zu vermeiden.

Extractum Aurantii Corticis.

Pomeranzenschalenextract. Extractum Aurantĭi Cortĭcis. *Extrait d'éçorce d'orange amère. Extract of orange peel.*

Nimm: Pomeranzenschalen einen (1) Theil. Mit Weingeist und gemeinem Wasser, von jedem zwei (2) Theile, übergossen digerire sie drei Tage hindurch und presse aus. Auf den Rückstand giesse man Weingeist und gemeines Wasser, von jedem einen (1) Theil.

Nach wiederholter dreitägiger Digestion presse aus. Aus den zusammengemischten und filtrirten Flüssigkeiten bereite man ein dickes Extract.

Es sei von rothbrauner Farbe, in Wasser fast klar löslich.

Dieses Extract conservirt sich vortrefflich, bereitet wird es aus der Flavedo der Fruchtschale. Die Ausbeute beträgt 27—30 Proc. der verwendeten trockenen Flavedo.

Extractum Belladonnae.

Tollkirschenextract. Belladonnaextract. *Extrait de belladone. Extract of belladonna. Extract of dwale.*

Nimm: Frische Blätter und Aestchen der blühenden Tollkirsche zwanzig (20) Theile. Mit einem (1) Theile gemeinem Wasser besprengt werden sie in einem steinernen Mörser zerstossen und dann stark ausgepresst, was man nach Aufgiessen von drei (3) Theilen gemeinem Wasser wiederholt. Die zusammengemischten, bis auf 80° erhitzten Flüssigkeiten seihe man durch und dampfe sie im Dampfbade bis auf zwei (2) Theile ein, welche man mit zwei (2) Theilen Weingeist ge-

mischt vierundzwanzig Stunden bei Seite setzt und bisweilen umschüttelt; alsdann seihe man durch Leinwand. Der stark ausgepresste Rückstand werde mit einem (1) Theile verdünntem Weingeist zerrieben und aufs Neue ausgepresst. Die gewonnenen Flüssigkeiten mische man, filtrire sie und dampfe sie zur dickeren Extraktdicke ein.

Es sei dunkelbraun, im Wasser mit brauner Farbe fast klar löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Das in vorstehender Vorschrift angegebene Verfahren der Darstellung des Belladonnaextracts ist zugleich Musterform für die Bereitung der übrigen narkotischen Extracte aus frischen Vegetabilien. Ueber die Art und Weise, wie die narkotischen Extracte auf die richtigste Weise und in bester Wirkung herzustellen sind, ist viel gesprochen, geschrieben und versucht worden, und schwerlich ist man damit zu Ende gekommen. Bis dahin hat die Erfahrung zu der Ueberzeugung geführt, dass die narkotischen Extracte nach dieser oder jener Methode und mit Sorgfalt bereitet in ihrer medicinischen Wirkung nur so weit von einander abweichen, als das Extract nach der einen Methode in Beziehung zu dem Gehalte an wirksamen Stoffen concentrirter ist, als das Extract nach der anderen Methode. Dieser Umstand bleibt und ist aber für den Pharmaceuten ein so wesentlicher, dass er ihn nicht aus dem Auge verlieren darf, welcher auch das nicht ganz ungewöhnliche Streben mancher Pharmaceuten zurückhalten möchte, für den Bedarf wirksamere narkotische Extracte herzustellen, als die Pharmakopöe verlangt. Was für Ansichten über die in Rede stehenden Extractbereitungen sich auch geltend machen mögen, so bleibt hier der Grundsatz fester denn je stehen, sich streng an die Vorschrift zu halten, welche die Landespharmakopöe giebt. Der Arzt steht mit seinen Erfahrungen und Dosen mit derselben in einem gewissen Rapport, dessen Werth der Pharmaceut schwerlich fähig sein möchte, zu taxiren.

Ueber die Darstellung der narkotischen Extracte aus frischem Vegetabil nach Vorschrift unserer Pharmakopöe ist bereits S. 617 das wichtigste besprochen worden und daselbst nachzusehen.

Die *Ph. Bor.*, *editio VI*, liess die weingeistige Extractlösung bei gelinder Wärme des Dampfbades eindicken, wobei der Weingeist verloren ging. Die vorliegende *Pharmacopoea Germanica* lässt im Einklange mit der 7. Auflage der Preuss. Pharmakopöe dagegen, wenn es beliebt, den Weingeist durch Destillation aus dem Wasserbade abdestilliren. Dass man hierzu eine Wärme von 90° C. anwenden muss, ist gewiss. Diese Wärme kann jedoch nichts weniger denn vortheilhaft für die Güte des Extracts sein. Dass man aber auch den Weingeist bei einer Temperatur von ungefähr 50° C. abdestilliren kann, wenn man sich des sogenannten Dunstsammlers bedient, ist oben S. 617 u. 618 angeführt. Der hierbei gesammelte Weingeist darf nie als ein reiner angesehen werden, denn er enthält neben eigenthümlichen Riechstoffen meist auch Spuren des betreffenden Alkaloids, selbst wenn dieses nicht flüchtig genannt ist. Vor einer anderweitigen Verwendung ist also das weingeistige Destillat mit Kohle zu maceriren.

Die Anwendung trockener narkotischer Vegetabilien zur Bereitung der Extracte ist ganz aufgegeben worden, weil sich letztere in ihrer Wirkung im Allgemeinen weniger kräftig gezeigt haben und die Umstände, welche das Trocknen eines Krautes und die Aufbewahrung desselben begleiten, einen chemisch verändernden Einfluss auf die wirksamen Bestandtheile in grösserem oder geringe-

rem Maasse ausüben. Viele der narkotischen Kräuter enthalten scharfe Bestandtheile, welche sie beim Trocknen verlieren, und viele narkotische Alkaloide verändern sich unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs, einige verflüchtigen sich sogar beim Trocknen. Die neue Oesterreichische Pharmakopöe lässt das Belladonnaextract aus der trockenen Belladonnawurzel in der Weise wie das Aconitextract bereiten.

Narkotische Extracte, welche Chlorophyll und Albumin enthalten, haben eine grünlich-braune Farbe und lösen sich sehr unvollständig in Wasser und in verdünntem Weingeist. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich schnell unter Entwickelung von Gasarten, welche der fauligen Gährung eigenthümlich sind.

Der wirksamste Bestandtheil des Belladonnaextractes ist Atropin. Die Bereitungszeit ist im Juni. Die Ausbeute beträgt 3,5 — 4 Proc. der Menge des Vegetabils.

Da das Atropin in der Lösung eine grosse Neigung zur Entmischung hat, so müssen die Extractbrühen aus der Belladonna auch ohne Säumniss verarbeitet werden.

Extractum Calami.

Kalmusextract. Extractum Calămi. *Extrait d'acore. Extract of sweet-flag. Extract of acorus.*

Man bereite es aus der Kalmuswurzel wie das Wermuthextract.

Es sei rothbraun und werde vom Wasser trübe gelöst.

Das Kalmusextract hält sich gut. Ausbeute 25 Proc.

Extractum Cannabis Indicae.

Indischer-Hanfextract. Extractum Cannăbis Indĭcae. *Extrait de chanvre Indien. Extract of Indian hemp.*

Nimm: Indischen Hanf einen (1) Theil. Mit sechs (6) Theilen Weingeist übergossen digerire ihn drei Tage hindurch und presse dann aus. Auf den Rückstand giesse vier (4) Theile Weingeist, digerire wie vorher und presse aus. Die zusammengemischten und filtrirten Tincturen werden zu einem dicken Extract gemacht.

Es sei schwarzgrün und unlöslich in Wasser.

Der wirksame Bestandtheil des Indischen Hanfes besteht in einem harzartigen neutralen Stoffe, welchen man Cannabin oder Haschischin genannt

hat, und einem den flüchtigen Oelen verwandten Stoffe (Cannabènhydrat). Das Indischhanfextract ist also eine Harzsubstanz und daher unlöslich in Wasser, aber mit grüner Farbe völlig löslich in Weingeist, auch in Aether und Chloroform. Der Geschmack ist gewürzhaft scharf und bitter. Ausbeute 13 Proc.

Es findet in Pillen und weingeistiger Lösung zu 0,05—0,1—0,2 Gm. als Hypnoticum oder in den Fällen Anwendung, wo man eine mildere Opiumwirkung beabsichtigt. Die Pharmakopöe giebt als stärkste Einzeldosis 0,1 Gm., als Gesammtdosis auf einen Tag 0,3 Gm. an. Diese Dosen sind etwas zu niedrig normirt.

Das Indischhanfextract gehört zu den Substanzen der Tabula C und ist daher mit Vorsicht aufzubewahren.

Extractum Cardui benedicti.

Kardobenediktenextract. Extractum Cardŭi benedicti. *Extrait de chordon béni. Extract of blessed thistle.*

Nimm: Kardobenediktenkraut einen (1) Theil. Mit sechs (6) Theilen heissem Wasser übergossen digerire es durch sechs Stunden und presse dann aus. Auf den Rückstand giesse drei (3) Theile heisses Wasser, digerire wie vorher und presse aus. Aus den zusammengemischten Flüssigkeiten werde ein dickes Extract bereitet.

Es sei braun und gebe mit Wasser eine trübe Lösung.

Das Kardobenediktenkraut enthält eine ausserordentlich grosse Menge schwefelsaurer, salpetersaurer, essigsaurer, äpfelsaurer Salze von Kali, Kalkerde und Magnesia. Diese Salze scheiden sich während der Aufbewahrung krystallinisch im Extracte ab und machen es grützlig und körnig. Um die Abscheidung eines Theiles der Salze zu bewirken, dampft man die Extractbrühe bis auf eine solche Gewichtsmenge ein, als trocknes Kraut in Arbeit genommen ist, und lässt 3—4 Tage an einem kühlen Orte stehen. Hierauf wird colirt und dann bis zur Extractdicke weiter eingedampft.

Das Extract löst sich im Wasser ziemlich klar, lässt aber beim Stehen einen starken Bodensatz, der aus jenen Salzen besteht, fallen. Die Ausbeute beträgt 25—30 Proc.

Extractum Carnis Liebig.

Fleischextract. Extractum Carnis. *Extrait de viande. Extract of flesh.*

Eine extractförmige, braune, nach gebratenem Fleische angenehm riechende, in Wasser leicht und klar lösliche Masse. Die wässrige Lösung mit etwas Kochsalz versetzt habe einen Geschmack nach Rind-

fleischbrühe. Hundert Theile des Extractes dürfen bei einer Wärme von 110° ausgetrocknet nicht über zweiundzwanzig Theile Feuchtigkeit verlieren und beim Einäschern keine geringere Menge als achtzehn Theile Asche hinterlassen, welche Asche nur eine geringe Menge Chlornatrium enthalte. Hundert Theile des Extractes mit Weingeist digerirt müssen eine Flüssigkeit liefern, welche filtrirt nach dem Abdampfen nicht weniger als sechsundfünfzig Theile eines braunen Extractes hinterlassen darf.

Geschichtliches.

Vor mehr als sechs Decennien waren schon von PROUST und PARMENTIER, Französischen Pharmaceuten und Chemikern, Andeutungen zur Darstellung eines Fleischextracts, einer Fleischbrühe in concentrirter Form, gemacht worden. Vor vier Decennien bereitete man bereits Bouillontafeln und verproviantirte damit Seeschiffe. Fleischextract wurde nach Art der Pflanzenextracte gegen 1850 bereitet und als Nutriens bei Kindern und Reconvalescenten versucht. Im Jahre 1851 wurde es von BRESLAU besonders empfohlen und selbst eine von BENEKE gegebene Vorschrift zur Bereitung des *Extractum Carnis* in die Londoner Pharmakopöe aufgenommen. Im Jahre 1857 lehrte der grosse Chemiker LIEBIG eine rationelle Darstellungsweise, auf deren Principien und unter LIEBIG's persönlichem Rath der Hamburger GIEBERT (1864) zu Fray-Bentos, einer kleinen Stadt in der Nähe von Paysandu an den Ufern des Uruguay (Süd-Amerika) eine Fleischextractfabrik errichtete, welche später in die Hände einer Actiengesellschaft übergegangen ist und jährlich mehr denn 500,000 Kilogm. Fleischextract producirt. Einige Jahre später errichtete BUSCHENTHAL zu Montevideo in Uruguay eine ähnliche Fabrik, auch entstanden solche in Buenos-Ayres (buēnos aÿres), sowie in Australien. In Deutschland wurde die Fabrikation wiederholt versucht, jedoch ohne Erfolg, theils wegen der hohen Fleischpreise, theils wegen der Empfehlung, welche VON LIEBIG und PETTENKOFER dem Fray-Bentos'-schen Fabrikat zuwendeten.

Bestandtheile des Fleisches.

Das Fleischextract wird aus Muskelfleisch des Rindes, Büffels, Schafes und anderer Wiederkäuer bereitet. Nach LIEBIG's Untersuchungen besteht das Muskelfleisch des Rindes in 100 Th. aus:

17 Th. in kaltem Wasser unlöslicher stickstoffhaltiger Substanz (16,4 Fleischfibrin, 0,6 leimgebendem Gewebe).
6 Th. in kaltem Wasser löslichen Stoffen (2,95 beim Erhitzen gerinnendem Albumin, inclusive etwas Blutroth, und 3,05 in der aufgekochten Fleischbrühe in Lösung verbleibender Substanz).
2 Th. Fett.
75 Th. Wasser.

Diese Zahlen verrücken sich, je nach der Ernährung des Viehes, denn das Muskelfleisch eines mageren Rindes ist weit wasserhaltiger.

Die durch Extraction des Muskelfleisches mit kaltem Wasser gewonnene Flüssigkeit enthält Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Xanthin, Carnin, Harnsäure, Traubenzucker, Inosit, Inosinsäure, Milchsäuresalze, Fettsäuresalze, Chloralkalimetalle, saure Phosphate.

Kreatin, eine organische Base, von der Formel $C^8H^9N^3O + 2HO$ oder $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, bildet rein farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Sie sind löslich in 70 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, leicht in heissem Wasser, in 9500 Theilen wasserfreiem Weingeist, löslicher in wasserhaltigem Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform etc. Die wässrige Lösung

schmeckt etwas bitter. Obgleich ohne alkalische Reaction bildet es mit Säuren salzartige krystallisirbare Verbindungen. Mit Aetzbaryt längere Zeit gekocht, zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin, starke Säuren verwandeln es in der Wärme in Kreatinin, mit einem Ueberschuss Quecksilberoxyd gekocht scheidet metallisches Quecksilber unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure ab, und die Lösung enthält Methyluraminoxalat. Bleisuperoxyd ist ohne Wirkung auf Kreatin, Kalihypermanganat wird nur langsam entfärbt.

Kreatinin, $C^8H^7N^3O^2$ oder $C_4H_7N_3O$, eine starke organische Base, bildet rein farblose, glänzende Prismen des monoklinometrischen Systems. Es ist in 10 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, leichter in heissem Wasser, in 100 Th. wasserfreiem Weingeist, sehr wenig in Aether löslich. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt kaustisch wie Ammon und bildet mit Säuren gut krystallisirende, in Wasser lösliche Salze, mit Metallsalzen Doppelverbindungen. Wie es aus Kreatin entsteht, ist vorhin angegeben. Es unterscheidet sich vom Kreatin chemisch dadurch, dass es mit Silbernitrat einen weissen, voluminösen, in Wasser löslichen Niederschlag giebt (Kreatininsilbernitrat), mit Quecksilberchlorid käsig niederfällt, welcher Niederschlag sich alsbald in feine farblose Krystallnadeln verwandelt, mit concentrirter Chlorzinklösung in seiner wässrigen Lösung körnig krystallinisch ausscheidet (Kreatininzinkchlorid), welcher Niederschlag unter dem Mikroskop aus concentrisch gruppirten Nadeln besteht. Es deplacirt Ammon; Kalihypermanganat verwandelt es in Methyluraminoxalat, Oxalsäure und Wasser. Ueberlässt man eine mit Alkali oder Kalk alkalisch gemachte Lösung des Kreatinins sich selbst, so geht es in Kreatin über.

Hypoxanthin oder Sarkin, $C^{10}H^4N^4O^2$ oder $C_5H_4N_4O$, scheidet aus einer warm gesättigten Lösung in weissen Flocken ab, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk mikroskopisch kleiner, farbloser Krystalle darstellen. Es ist in 300 Th. kaltem, in 80 Th. heissem Wasser, in 900 Th. heissem Weingeist löslich. Von den Lösungen der Alkalien und Säuren wird es ohne Zersetzung aufgelöst, aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder gefällt. Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat Hypoxanthinsilberoxyd als farblosen gallertartigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Aetzammon, löslich in kochender Salpetersäure. Aus dieser heiss filtrirten Lösung scheidet Hypoxanthinsilbernitrat in farblosen mikroskopischen Krystallen aus. (Die Verbindung des Xanthins mit Silberoxyd ist in Salpetersäure um vieles löslicher und scheidet aus dieser Lösung später und langsamer aus). Mit den starken Säuren giebt das Hypoxanthin krystallisirbare Verbindungen. Beim längeren Kochen mit Salpetersäure geht es in Xanthin über.

Xanthin, $C^{10}H^4N^4O^4$ oder $C_5H_4N_4O_2$, bildet eine blassgelbe amorphe Masse. Es löst sich in warmer Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf. Diese Lösung abgedampft hinterlässt einen gelben Rückstand, welcher sich mit Kali gelbroth, in der Wärme aber violettroth färbt. In Schwefelsäure und Salzsäure ist es löslich, in letzterer jedoch schwierig; aus der heiss gesättigten salzsauren Lösung scheidet salzsaures Xanthin ab. Aus seiner Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder abgeschieden. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung des Xanthins einen gallertartigen, in Aetzammon unlöslichen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, in der salpetersauren Xanthinlösung einen flockigen Niederschlag von Xanthinsilbernitrat, welches mit Wasser digerirt einer allmäligen Zersetzung unterliegt. Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag.

Inosit, $C^{12}H^{12}O^{12}$ oder $C_6H_{12}O_6$, ein Kohlehydrat, krystallisirt mit 4 HO in blumenkohlartig gruppirten, selten einzeln anschiessenden und dann 5—8 Mm. langen, farblosen, klinorhombischen Krystallen, von deutlich süssem Geschmack.

Sie sind in Wasser leicht löslich, schwer in wässrigem Weingeist, unlöslich in Aether und absolutem Weingeist. Heisse Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, auch kaustische Alkalilösung verändern es nicht. Auf kalische Kupferlösung wirkt es nicht reducirend, auch ist es unfähig zur weingeistigen Gährung, geht aber bei Gegenwart von Käse und Kreide die Milch- und Buttersäuregährung ein. Mit Salpetersäure fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aetzammon und etwas Chlorcalciumlösung übergossen, dann vorsichtig eingetrocknet, hinterlässt es eine lebhaft rosenrothe Substanz.

Inosinsäure, $C^{20}H^{14}N^{4}O^{22}$ oder $C_{10}H_{14}N_{4}O_{11}$, ist im Fleischsafte nur in sehr geringer Menge vertreten. Ihre höchst concentrirte Lösung wird durch absoluten Weingeist in eine harte amorphe Masse verwandelt. Sie ist in ca. 400 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich, unlöslich in Weingeist und Aether. Sie reagirt stark sauer, hat einen fleischbrüheartigen Geschmack, giebt mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Das Barytsalz krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt die Inosinsäure einen angenehmen Bratengeruch.

Carnin, $C^{14}H^{8}N^{4}O^{6} + 2HO$, eine organische Base, will H. WEIDEL aus dem Fleischextract abgeschieden haben. Ob hier eine Verwechselung mit Kreatin vorliegt, ist schwer zu beantworten. WEIDEL löste Fleischextract in der 7fachen Menge Wasser, versetzte die Lösung mit einem Ueberschuss Barytwasser und fällte dann mit Bleiessig aus. Den lichtbraunen Bleiniederschlag kochte er nach dem Abpressen mit Wasser aus, behandelte das Filtrat heiss mit Schwefelwasserstoff und dampfte die Flüssigkeit auf ein geringeres Volum ein. Nach Absonderung des hierbei schlammig ausscheidenden Carnins fällte er die Flüssigkeit mit Silbernitrat, befreite den Silberniederschlag mittelst Aetzammons vom Chlorsilber und zersetzte ihn dann durch Schwefelwasserstoff. Das beim Verdunsten der daraus resultirenden Flüssigkeit abscheidende und das vorhin gesammelte Carnin giebt nach der Behandlung mit Thierkohle weisse mikroskopische undeutliche Krystalle. Carnin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, unlöslich in Weingeist und Aether. Trocken bildet es lockere, matte, kreideähnliche Massen von anfangs wenig bemerkbarem, hintennach bitterlichem Geschmack. Von Bleiacetat wird es nicht, von Bleiessig in weissen Flocken gefällt. Mit Salzsäure bildet es ein krystallisirbares Salz. Mit Silbernitrat giebt es einen weissen, flockigen, lichtbeständigen Niederschlag, welcher weder in Salpetersäure noch in Aetzammon merklich löslich ist und bei 100° getrocknet 42 Proc. Silber enthält. Durch Chlor oder Brom wird es in Hypoxanthin verwandelt.

Darstellung des Fleischextracts.

Die ältere Methode der Darstellung des Fleischextracts bestand darin, dass man vom Fett möglichst befreites Rindermuskelfleisch fein zerhackte, in einem Mörser mit Wasser zu einem Brei zerstampfte und auspresste, den Rückstand aber nach Zusatz von Wasser in gleicher Weise behandelte. Den schwach röthlich gefärbten, etwas sauer reagirenden Fleischsaft erhitzte man schnell auf 80°, um eine Coagulation des Eiweissstoffes zu bewirken, filtrirte dann und dampfte das Filtrat zur Extractdicke ein. Nach LIEBIG werden 100 Th. des klein zerschnittenen Muskelfleisches in einem steinernen Mörser zu einem zarten Brei zerstossen und mit 400 Th. kaltem Wasser gemischt unter bisweiligem Umrühren zwei Stunden macerirt und dann ausgepresst. Der Presskuchen wird nochmals mit 200 Th. Wasser zerrührt, zwei Stunden hindurch macerirt und ausgepresst. Die vereinigten Colaturen werden nun im Dampfbade bis zur Coagulation des Eiweisses erhitzt, dann sofort colirt und erkalten gelassen, um etwa noch vorhandenes Fett erstarren und sich abscheiden zu lassen. Nach dem Coliren wird der Fleischsaft nochmals zwei Stunden lang im Dampfbade erhitzt, und

wenn dann eine Probe der geschüttelten Flüssigkeit noch Flocken ausscheidet, nochmals colirt, und endlich zur Extractdicke eingedampft. Metallene Geräthschaften sind bei dieser Bereitung möglichst zu vermeiden.

In der Fleischextractfabrik zu Fray-Bentos werden täglich 350—400 Stück Hornvieh geschlachtet; das geschlachtete Vieh lässt man einen Tag abkühlen, dann das vom Fett befreite Muskelfleisch durch mit schneidigen Spitzen besetzte eiserne Walzen gehen und in Brei verwandeln. Diesen Brei zerrührt man mit Wasser und presst ihn aus. Die Fleischbrühe wird, wie vorher angegeben ist, von Eiweiss und Fett befreit und in Pfannen unter einem künstlich erzeugten Luftstrome oder in Vacuumpfannen zur Extractdicke eingedampft.

In Porcellantöpfen kommt das Fleischextract in den Handel.

Eigenschaften und Bestandtheile des Fleischextracts.

Ein gutes Fleischextract bildet eine braune, etwas hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Masse von der Consistenz eines weichen Extracts, gewöhnlich mehr oder weniger durchsetzt von kleinen körnigen Abscheidungen, von angenehmem fleischbrühe- und bratenähnlichem Geruche und schwach salzigem, säuerlichem, eigenthümlichem, entfernt urinösem Geschmack*). Es soll die Fleischbrühe in concentrirtester Form repräsentiren, muss aber zum Zweck der Haltbarkeit von Fett und Leim möglichst frei sein. Die Bestandtheile des Fleischextracts sind quantitativ nicht gleich, je nach dem Ernährungszustande und der Art des Thieres, dessen Fleisch zur Extractbereitung verwendet ist. Diese Thatsache ist auch auf das von LIEBIG protegirte Fray-Bentos-Fleischextract zu beziehen. Keineswegs hat die Pharmakopöe durch den Namen *Extractum Carnis Liebig* sagen wollen, dass nur dieses vorerwähnte Extract als officinelles angesehen werden solle, sie setzte den Namen LIEBIG hinzu, um das Verdienst LIEBIG's damit in Erinnerung zu halten. Es hat also jedes nach den Principien LIEBIG's dargestellte Fleischextract das Recht als officinelles zu gelten.

Die saure Reaction des Fleisches wird durch den Gehalt saurer Phosphate und Lactate bedingt, sie ist also eine normale Eigenschaft. Diesen Umstand betone ich, da von einigen Seiten die Darstellung des Fleischextracts unter Beihilfe von Natronbicarbonat versucht worden ist.

Von Seiten des landwirthschaftlichen Ministeriums in Preussen wurden 1866 in 10 landwirthschaftlichen Academien und agricultur-chemischen Versuchsstationen (zu Insterburg, Proskau, Kuschen, Poppelsdorf, Waldau, Dahme, Regenwalde, Ida-Marienhütte etc.) Untersuchungen des Fray-Bentos-Fleischextracts angeordnet, deren Resultate vom Prof. Dr. EICHHORN zusammengestellt und in den „Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preuss. Staaten" mitgetheilt wurden. Die Urtheile über Geruch und Geschmack waren nichts weniger denn übereinstimmend. Es wurde das Extract bestehend gefunden aus:

		Wasser.	Asche.	Organische Substanz.	Stickstoffgehalt der org. Subst.
1. Insterburg	*a.*	24,11	10,55	65,34	8,75
„	*b.*	29,02	21,45	49,53	6,65
„	*c.*	18,07	13,23	67,80	7,26
2. Proskau		25,02	10,53	64,42	7,65
3. Kuschen		23,95	17,82	58,23	8,05
4. Poppelsdorf		21,87	15,56	62,57	4,93
5. Dahme		23,08	20,44	56,48	8,53

*) Das aus dem Fleische der wilden Büffel bereitete Extract hat einen sehr unangenehmen Geschmack.

	Wasser.	Asche.	Organische Substanz.	Stickstoffgehalt der org. Subst.
6. Bonn	18,72	17,28	64,00	5,60
7. Regenwalde	22,26	15,35	62,39	9,06
8. Ida-Marienhütte	25,37	17,67	56,96	9,04
9. Waldau	13,20	18,02	68,77	—
10. Halle	18,10	—	—	9,35

Das obige Resultat unter *c* bezieht sich auf ein aus Rindfleisch zu Insterburg dargestelltes Fleischextract.

In Proskau wurden dem Fray-Bentos-Fleischextract in 85proc. Weingeist 78 Proc., in Bonn in 90proc. Weingeist 69,45 Proc. Lösliches entzogen.

Liebig verneint einen Kochsalzgehalt in seinem Fleischextract und lässt nur einen Aschengehalt von 18—22 Proc. zu, bei einem grösseren Aschengehalt eine Verfälschung mit Kochsalz präsumirend. Dagegen sprechen die Resultate aus den vorher erwähnten Analysen. 100 Asche ergaben:

	KO.	NaO.	CaO.	MgO.	Fe^2O^3.	PO^5.	SO^3.	SiO^3.	Cl.
Insterburg *a.*	43,20	12,12	Spur	2,89	0,12	28,11	2,93	0,60	12,50
„ *b.*	43,71	9,53	0,52	2,22	0,22	34,88	1,95	0,89	7,56
„ *c.*	41,86	13,00	0,38	3,65	0,18	26,67	3,04	0,42	14,16
Proskau	32,23	13,62	0,95	4,64	0,77	38,08	0,46	—	11,93
Kuschen	38,50	18,35	1,07	3,03	0,45	27,44	2,75	2,97	7,01
Poppelsdorf	46,53	14,81	0,34	2,34	0,19	23,32	3,83	0,67	10,29
Dahme	39,54	14,55	1,06	2,99	0,46	34,06	0,12	1,04	7,64
Bonn	44,49	10,37	0,41	3,46	0,06	28,47	3,02	0,93	8,79
Regenwalde	44,98	13,69	0,34	3,31	0,25	28,35	0,33	0,79	10,27
Ida-Marienhütte	44,59	11,08	0,32	2,87	0,09	31,27	2,06	0,75	9,00

Es kann also der Chlornatriumgehalt bis zu 3 Proc. steigen. Wittstein fand ihn in einem in München bereiteten Extract zu 2 Proc. In Bonn wurden in 100 Th. des Fleischextracts gefunden: 18,725 Wasser, 1,5 Fett, 10,4 Leimsubstanz, 2,87 Milchsäure, 3,5 Kreatin, 47,026 Kreatinin, Inosinsäure, Sarkosin, Extractivstoff, Inosit, Cecrol (?), Ameisensäure, 0,215 morphatische Bestandtheile, 15,697 mineralische Stoffe, 0,067 Sand. In Regenwalde fand man in 100 Theilen 12,302 Proc. dem Glutin ähnliche Materie, 2,907 Kreatin, 0,033 Fett.

Wittstein untersuchte ein vom Apotheker Rauch in München nach Liebig's Principien aus Rindfleisch dargestelltes Fleischextract und fand einen Wassergehalt von 20 Proc., in 80proc. Weingeist bei Digestionswärme Lösliches 66,25 Proc. und Asche 19,3 Proc. In der Asche waren vertreten Kali, Natron, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus deren Mengen Wittstein auf 19,3 Theile Asche folgende Mengen Salzverbindungen berechnete: Chlornatrium 2,04, Kalisulfat 0,6, Kaliphosphat ($3KO, PO^5$) 1,03, neutrales Kaliphosphat ($2KO, HO, PO^5$) 14,05, Natronphosphat ($2NaO, HO, PO^5$) 0,72, Kalkphosphat ($2CaO, HO, PO^5$) 0,38, Magnesiaphosphat ($2MgO, HO, PO^5$) 0,377 Th. Es ist nur zu wahrscheinlich, dass das Fleisch eines Rindes, welchem auch Viehsalz als Futtergewürz gegeben ist, ein kochsalzhaltigeres Fleischextract ausgiebt, als das Fleisch des in den Prairien Uruguay's halb wilden Rindes oder des Büffels.

Prüfung des Fleischextracts.

Die Prüfung des Fleischextracts, welche unsere Pharmakopöe anordnet, entspricht nicht in allen Punkten den in den vorstehenden Angaben befindlichen analytischen Resultaten. Es soll die Asche nicht weniger denn 18 Proc. be-

tragen, obgleich in Wirklichkeit oft unter 18 bis zu 15,5 Proc. herab erhalten werden können. Mir scheint hier ein Redactionsfehler vorzuliegen, und soll es heissen: *Partes centum concrematae ne majorem quantitatem quam partes duodeviginti cinerum relinquant.* Den Wassergehalt normirt LIEBIG zu 16—21 Proc., die Pharmakopöe nach Anwendung einer Trockenwärme von 110° zu mindestens 22 Proc., dass er aber selbst bis 29 Proc. steigen kann, haben wir oben erfahren. An Weingeist (90 procentigen) soll das Extract durch Maceration nicht weniger als 56 Th. abgeben. Diese Forderung ist die einzig richtige, da die allergeringste Menge des in Weingeist löslichen Theiles hingestellt ist; in den meisten Fällen wird Weingeist circa 10 Proc. mehr lösen. Fettsubstanz lässt sich durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Petroläther sammeln. 1,5 Proc. Fett wäre schon ein hoher Gehalt. Leim bleibt beim Lösen des Extracts in der 50fachen Menge kalten Wassers (10° C.) ungelöst. Höchstens 0,5 Proc. Leim im trocknen Zustande sind zulässig. Im Uebrigen giebt die Fleischextractlösung mit Gerbsäure Niederschläge, welche jedoch zum Theil in Wasser löslichen Modificationen des Leimes zuzuschreiben sind. Ein fetthaltiges Extract wird mit der Zeit ranzig, ein leimhaltiges disponirt zum Schimmeln.

Anwendung des Fleisch-Extracts.

Fleischextract ist ein bequemer Ersatz des frischen Fleisches, wenn dieses nicht zu erlangen ist, oder wenn es darauf ankommt, schnell eine Fleischbrühe herzustellen. Seine Nährkraft verhält sich zu der des frischen Fleisches wie 5 zu 1, es ist aber nicht zu übersehen, dass eine Brühe aus frischem Fleische um vieles schmackhafter ist, diese Brühe Fett, Leim- und Eiweissstoffe, also noch werthvolle Nährstoffe enthält, welche bedeutend auf den Geschmack influiren. Dass durch eine Importation grosser Mengen Fleischextract bei uns die Fleischpreise herabgedrückt werden müssten, ist bei dem hohen Preise des importirten Fleischextracts eine falsche Annahme. Voraussichtlich wird mit der Zeit eine stärkere Concurrenz in der Fabrication eintreten und die Reclame für das Fray-Bentos-Fleischextract durch LIEBIG und PETTENKOFER werthloser werden. Dann allerdings liegt die Möglichkeit nahe, aus dem Fleischextract bei einem Preise von circa 12,0 Mark pro Kilog. ein populäres Nahrungsmittel zu machen. Die Fleischpreise würden jedoch dadurch nie herabgedrückt werden, weil einerseits das Angenehme des Fleischgenusses nie zurücktreten wird, andererseits die Fleischproduction hinter dem Consum mehr oder weniger zurückbleibt.

100,0 Gm. Fleischextract sind durchschnittlich 5 Pfund oder 2500,0 Gm. Muskelfleisch gleichwerthig zu erachten. 10,0 Gm. entsprechen also ½ Pfunde Fleisch. Das Extract wird in 500,0 oder ½ Liter heissem Wasser oder einem Aufguss von Suppenkräutern gelöst, dann ausreichend mit Kochsalz versetzt. Starke Gaben Fleischextract, wie 20,0—30,0 Gm., beschweren den Magen und veranlassen Indigestion.

Extractum Cascarillae.

Kaskarillextract. *Extrait de cascarille. Extract of cascarilla.*

Nimm: Grob gepulverte Kaskarillrinde einen (1) Theil. Nach dem Uebergiessen mit vier (4) Theilen kochendem gemeinem Wasser lasse man sie vierundzwanzig Stunden stehen, alsdann presse aus.

Auf den Rückstand giesse man zwei (2) Theile kochendes gemeines Wasser auf, macerire und behandle ihn wie vorher. Die zusammengemischten Flüssigkeiten lasse man absetzen und dampfe sie in einem porcellanenen Gefässe zur Dicke eines dickeren Extractes ab.

Es sei dunkelbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Kaskarillrinde enthält verschiedene Mengen extractiver Stoffe, so dass die Ausbeute zwischen 12—14 Proc. schwankt. Um die Rinde gehörig zu erschöpfen, muss man sie grob gepulvert verwenden. Gegen das Ende des Abdampfens wird das Extract, in Folge der Ausscheidung von Harztheilen oft grützlicht. Man pflegt dann etwas verdünnten Weingeist unterzurühren und weiter abzudampfen. Dadurch wird die Masse in ihrer Consistenz gleichmässiger. Die Vorschrift betont das Abdampfen in porcellanenen Gefässen, weil nämlich die Kaskarillrinde sauer reagirende Bestandtheile (sauer reagirendes Harz und etwas Gerbstoff) enthält.

Extractum Centaurii.

Tausendgüldenkrautextract. Extractum Centaurii.
Extrait de centaurée. Extract of centaury.

Es werde aus dem Tausendgüldenkraut wie das Kardobenediktenextract bereitet.

Es sei rothbraun und in Wasser trübe löslich.

Die Ausbeute beträgt 22—28 Proc. Zweckmässig ist es trotz der kochend heissen Infusion, die gesammelten Extractbrühen nochmals im Dampfbade bis auf 90° zu erhitzen, um die albuminösen Theile möglichst vollständig gerinnen zu machen, zwei Tage bei Seite zu stellen, dann durch wollenes Tuch zu coliren und die Colatur zu einem Extract einzudicken.

Extractum Chamomillae.

Kamillenextract. *Extrait de camomille. Extract of chamomile.*

Nimm: Kamillenblumen zwei (2) Theile. Nach dem Uebergiessen mit Weingeist und gemeinem Wasser, von jedem acht (8) Theile, digerire sie vierundzwanzig Stunden hindurch und presse alsdann aus. Auf den Rückstand giesse Weingeist und gemeines Wasser, von jedem vier (4) Theile. Nach wiederholter vierundzwanzigstündiger Digestion presse aus. Aus den zusammengemischten Flüssigkeiten bereite man ein dickes Extract.

Es sei grünbraun und in Wasser trübe löslich.

Bei Bereitung dieses pharmakodynamisch höchst gleichgültigen Extracts mussten vordem die Extractbrühen, welche nur mittelst Wassers dargestellt

wurden, so schnell als möglich eingedickt werden, weil sie zur Gährung und Zersetzung neigten. Dabei blieben die albuminösen Bestandtheile in dem Extract und disponirten dieses zum Schimmeln. Diesen Uebelständen hat die Vorschrift unserer Pharmakopöe vorgebeugt, welche das Extract zu einem weingeistigen gemacht hat. Die Extractausbeute bewegt sich zwischen 22 und 25 Proc.

Extractum Chelidonii.

Schöllkrautextract. Extractum Chelidonii. *Extrait de chélidoine* *Extract of chelidonium.*

Man bereite es aus dem blühenden Schöllkraut wie das Tollkirschenextract.

Es sei dunkelbraun und in Wasser trübe löslich.

Die Ausbeute beträgt 2,5 — 3 Proc. des frischen blühenden Krautes. Die Bereitungszeit ist der Monat Mai.

Extractum Chinae fuscae.

Chinaextract. *Extrait (alcoolique) de quinquina gris.* *Extract of cinchona.*

Nimm: Braune Chinarinde einen (1) Theil. Mit vier (4) Theilen verdünntem Weingeist übergossen digerire sie unter bisweiligem Umrühren vierundzwanzig Stunden hindurch und presse alsdann aus. Auf den Rückstand giesse zwei (2) Theile verdünnten Weingeist. Nach wiederholter vierundzwanzigstündiger Digestion und nach dem Auspressen bereite man aus den zusammengemischten und filtrirten Flüssigkeiten ein dickes Extract.

Es sei braun und in Wasser trübe löslich.

Die Chinarinde wird in ein stark grobes Pulver verwandelt, von welchem man das feine Pulver abschlägt. Die Digestion geschieht in einem gläsernen oder bei Bereitung grösserer Mengen Extract in einem steinzeugnen, mit Deckel versehenen Gefäss. Eiserne, kupferne und zinnerne Gefässe sind zu vermeiden, auch eiserne Spatel. Die Extractausbeute beträgt 14—16 Proc.

Das weingeistige Chinaextract enthält alle therapeutisch wichtigen Bestandtheile und hält sich vortrefflich. Früher war ein wässriges Extract officinell, welches trotz aller Vorsicht Schimmel ansetzte. Dies war der Grund, warum die Pharmacopöea Borussica das wässrige Extract austrocknen und in Pulver verwandeln liess. Dieses Extract löste sich dann aber schwierig und nur zum geringeren Theile in Wasser, oder war es nicht vollständig ausgetrocknet, so backte es zu einer harten Masse zusammen, welche sich nicht aus der Flasche, worin es aufbewahrt wurde, herausnehmen liess. Das weingeistige Extract

schimmelt nicht, ist ziemlich löslich in Wasser und seine unlöslichen Theile lassen sich leicht emulsionsartig in Wasser zertheilen. Gehört ein Syrup zur Mixtur, so ist das Chinaextract mit diesem zuvor anzureiben.

Extractum Chinae frigide paratum.

Kaltbereitetes Chinaextract. Extractum Chinae frigĭde parātum. *Extrait liquide of quinquina. Liquid extract of cinchona.*

Nimm: Braune Chinarinde zwei (2) Theile. Mit zwölf (12) Theilen destillirtem Wasser übergossen macerire sie zwei Tage hindurch und presse sie dann aus. Den Rückstand macerire in derselben Weise in sechs (6) Theilen destillirtem Wasser und presse ihn stark aus. Die zusammengemischten und vom Bodensatze klar abgegossenen Flüssigkeiten dampfe man so weit ab, dass anderthalb Theile übrig bleiben, welche man erkaltet und filtrirt zur Dicke eines dickeren Extractes eindampft.

Es sei rothbraun und werde vom Wasser etwas trübe gelöst.

Vor mehreren Decennien vermuthete man in dem kaltbereiteten Chinaextract die Quintessenz der wirksamen Bestandtheile der Chinarinde und forderte von diesem Extract, dass es mit Wasser eine klare Auflösung gebe. Heute weiss man, dass das kalt bereitete Chinaextract nur wenig (circa $1/3$) der in der Chinarinde vorhandenen Alkaloïde enthält und dass es mit Wasser keine klare Auflösung geben kann, weil sich die lösliche Chinagerbsäure unausgesetzt an der Luft oxydirt und in das unlösliche Chinaroth verwandelt. Ein ähnliches Verhalten findet sich bei allen Extracten aus Rinden, wegen des Gehalts an Rindenfarbstoff oder Phlobaphen, welche Substanz Oxydationsprodukt der entsprechenden Gerbstoffe zu sein scheint. Das Chinaroth ist das Phlobaphen der Chinarinde.

Die Vorschrift unserer Pharmakopöe ist eine ganz vortreffliche, denn sie lässt destillirtes Wasser zur Darstellung verwenden und nicht, wie die früheren Pharmakopöen gemeines Wasser, welches gewöhnlich mehr oder weniger kalkhaltig ist. Im Uebrigen lässt sich hier zur Darstellung der Extractbrühen vortheilhaft die Deplacirmethode anwenden. Die Extractausbeute beträgt 10 bis 11 Proc.

Die kalt extrahirte Rinde enthält immer noch Bestandtheile, welche man ungern verloren giebt und welche sich zur Darstellung von Chinapomade sehr gut verwenden lassen. Man extrahirt daher den Rückstand mit heissem Wasser, welchem man etwas Essig zugesetzt hat und verwandelt die Colatur in ein dickliches Extract, welches mit etwas Glycerin gemischt zum vorerwähnten Zwecke reservirt wird. Die Abscheidung der Reste Alkaloid, welche hauptsächlich in Cinchonin bestehen, ist nicht lohnend.

Damit das Extract nicht Schimmel ansetze, ist ein sehr kleiner Weingeistzusatz zu empfehlen, ungefähr 1 Th. Weingeist auf 15 Th. Extract.

Extractum Cinae.

Zittwerblüthenextract. Cinaextract. *Extrait de semencine. Extract of wormseed.*

Nimm: Zittwerblüthen zwei (2) Theile. Mit Aether und Weingeist, von jedem drei (3) Theile, übergossen, macerire drei Tage hindurch. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit presse den Rückstand aus und wiederhole, nachdem aufs Neue Aether und Weingeist, von jedem zwei (2) Theile, aufgegossen sind, die Operation. Aus den zusammengemischten und filtrirten Tincturen bereite man ein Extract von dünner Consistenz.

Es sei dunkelgrün, in Wasser nicht löslich.

Dieses neben Santonin sehr überflüssige Extract enthält Santonin, Cinaharz und ätherisches Cinaöl, von welchen die beiden letzteren Substanzen therapeutisch eine sehr untergeordnete Stelle einnehmen.

Früher wurde nur Aether als Extractionsmittel angewendet, unsere Pharmakopöe schreibt dagegen ein Gemisch aus Aether und Weingeist vor. Der Darstellungsmodus ist der alte geblieben, obgleich hier die Deplacirmethode (vergl. S. 622) sich von selbst empfiehlt. Man durchfeuchtet mit dem Aetherweingeistgemisch die in ein grobes Pulver verwandelten Cinablüthen in dem Deplacirgefäss, lässt 3 Tage stehen und deplacirt alsdann so lange, als eine gefärbte Extractbrühe abläuft, den letzten Antheil des in den Cinablüthen verbleibenden Aetherweingeistrestes mittelst Wassers verdrängend. Im Dunstsammler oder einem Kolben destillirt man den Aetherweingeist mit der bei Aetherdestillationen vorgeschriebenen Vorsicht grösstentheils ab. Das bis zur dickeren Syrupconsistenz gebrachte Extract bewahrt man in Flaschen mit Holzstopfen. Die Ausbeute beträgt 22 — 25 Proc. Hätte das Extract seine flüssige Form nach einiger Zeit verloren, so vermischt man es mit der genügenden Menge einer Mischung aus 2 Volum Aether und 1 Volum Weingeist. Zuweilen beobachtet man an dem Extract eine starke Santoninabsonderung. Dieses Umstandes halber ist es vor jeder Dispensation gut zu durchschütteln.

Es kommt vor, dass der Arzt dieses Extract, obgleich es in wässriger Flüssigkeit ganz unlöslich ist, in Mixturen untergebracht wissen will. Für diesen Fall wird das Extract in einem Mixturmörser mit der doppelten oder dreifachen Menge Arabischem Gummi durchmischt und dann nach Zusatz der zweifachen Menge Syrups oder der anderthalbfachen Menge kalten Wassers von der Menge des verwendeten Arabischen Gummis emulgirt.

Das Cinaextract wird nur als Anthelminthicum gebraucht und in Pillenform oder in Capsules zu 0,3—0,5—1,0, Kindern halb so viel, drei- bis viermal am Tage gegeben. Dosen über 2,0 Gm. können leicht Vergiftungssymptome zur Folge haben.

Extractum Colocynthidis.

Koloquintenextract. Extractum Colocynthidis. *Extrait de coloquinte. Extract of colocynth (bitter-apple).*

Nimm: Von den Samen befreite und grob zerschnittene Koloquinten zwei (2) Theile. Mit zwölf (12) Theilen verdünntem Weingeist übergossen digerire sie unter bisweiligem Umrühren an einem lauwarmen Orte einige Tage hindurch, alsdann presse sie stark aus. Auf den Rückstand giesse verdünnten Weingeist und gemeines Wasser, von jedem fünf (5) Theile. Digerire unter öfterem Umrühren vierundzwanzig Stunden hindurch und presse aus.

Die gewonnenen und zusammengemischten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzenlassen klar abgegossen, colirt und in ein trocknes Extract verwandelt.

Es sei ein gelbbraunes Pulver und werde vom Wasser trübe gelöst.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Das Colocynthin, der drastisch wirkende Bestandtheil in den Koloquinten, ist ein Glykosid, welches in wässrigem Weingeist löslicher ist als in starkem Weingeist. Durch die zweite Extraction mit einem schwachen Weingeist werden zwar auch einige Antheile Gummi und Schleimsubstanz (Pectin) in das Extract übergeführt, jedoch mit der Absicht, dem gleichzeitig ausgezogenen Harz und Colocynthin ein passendes Vehicel zu schaffen und ein gut trocknes Extract zu erlangen. Starker Weingeist löst zugleich das fette Oel (ca. 4 Proc.) des Koloquintenmarkes. 100 Th. der rindenlosen trocknen Koloquinten, welche, je nachdem man die schlechteren Cyprischen oder die besseren Aegyptischen anwendet, nach Absonderung der Samen circa 35 und 50 Th. Parenchym geben, liefern 10—15—20 Th. trocknes Extract.

Das Koloquintenextract ist ein sehr heftiges Drasticum, welches als ein die Darmthätigkeit anregendes Mittel zu 0,005—0,01—0,015 Gm. ein- bis zweimal täglich, als Purgans zu 0,02 — 0,04 — 0,06 Gm. ein- bis dreimal täglich in Pillenform gegeben wird. Die stärkste Einzeldosis normirt die Pharmakopöe zu 0,06 Gm., die Gesammtdosis auf den Tag zu 0,4 Gm. Dies Extract gehört zur Tabula C.

Extractum Colocynthidis compositum.

Zusammengesetztes Koloquintenextract. Extractum Colocynthidis compositum. *Extrait de coloquinte composé. Compound extract of colocynth.*

Nimm: Koloquintenextract drei (3) Theile, gepulverte Aloë zehn (10) Theile, Scammoniaharz acht (8) Theile und Rhabarberextract fünf (5) Theile. Sie werden unter Besprengen mit verdünntem

Weingeist gemischt und bei gelinder Wärme trocken gemacht.
Es sei ein grobes, braunes Pulver.
Man bewahre es vorsichtig auf.

Die Dosis dieser Zusammensetzung ist doppelt so gross, als vom einfachen Koloquintenextract. Das zusammengesetzte Koloquintenextract gehört zur Tabula C

Extractum Colombo.

Kolomboextract. Kolumboextract. Extractum Colombo. *Extrait de colombo. Extract of calumba.*

Man bereite es aus der Kolombowurzel wie das Pomeranzenschalenextract, verwandle es aber durch Abdampfen in ein trocknes Extract.
Es sei ein gelbbraunes, in Wasser trübe lösliches Pulver.

Im feuchten Zustande schimmelt das Kolumboextract, da darin ein ziemlicher Theil Pectinstoffe vertreten sind, im trocknen Zustande hält es sich unverändert. Die Ausbeute beträgt 10 — 12 Proc. Den stark bitteren Geschmack verdankt das Extract dem Columbin, Berberin und der Columbosäure. Das Kolumboextract wird zu 0,5 — 1,0 — 1,5 Gm. drei- bis fünfmal täglich in Pillen und Mixturen gegeben.

Extractum Conii.

Schierlingsextract. Extractum Conii. *Extrait de ciguë. Extract of hemlock.*

Man bereite es aus frischem Schierlingskraut wie das Tollkirschenextract.
Es sei braun, in Wasser fast klar löslich.
Man bewahre es vorsichtig auf.

Die Bereitungszeit ist im Monat Juni. Die Ausbeute beträgt 3 — 3,5 Proc. Der wirksamste Bestandtheil des Extracts ist das Coniin. Bei längerem Aufbewahren soll dieser Bestandtheil verloren gehen, doch habe ich gefunden, dass ein gut bewahrtes Extract nach jahrelanger Aufbewahrung noch reich an Coniin war.

Man giebt das Schierlingsextract zu 0,03—0,06—0,18 mehrmals täglich. Die Pharmakopöe normirte die stärkste Gabe zu 0,18 Gm., die Gesammtgabe auf den Tag zu 0,6 Gm. Es gehört zur Tabula C und muss daher vorsichtig aufbewahrt werden.

Extractum Cubebarum.

Kubebenextract. Extractum Cubebārum. *Extrait de cubèbes. Extract of cubebs.*

Man bereite es aus Kubeben wie das Zittwerblüthenextract.
Es sei braun, in Wasser nicht löslich.

In den Kubeben ist nach BERNATZIK, den Erfahrungen SCHMIDT's entgegen, die Cubebensäure der Träger der Heilwirkung, und dieser würde allein schon durch Weingeist in das Extract übergeführt werden. Die vornehmlichsten Bestandtheile des Extracts sind Cubebin, Cubebensäure, Cubebēn (Cubebenöl), Cubebenharz.

Die Darstellung des Cubebenextracts lässt sich am bequemsten mittelst der Deplacirmethode bewerkstelligen, wie das unter *Extractum Cinae*, S. 644, angegeben ist. Die Ausbeute an syrupdickem Extract beträgt 15—18 Proc. Das während längerer Aufbewahrung steifer gewordene Extract wird durch Zusatz von etwas *Spiritus aethereus* flüssiger gemacht. Da es sich beim Stehen etwas schichtet, so muss es vor der Dispensation gut umgeschüttelt werden.

Man giebt das Extract zu 0,5—1,0—2,0 Gm. mehrmals des Tages in Pillen, Bissen oder in Capsules bei Gonorrhöe.

Extractum Digitalis.

Fingerhutextract. Extractum Digitālis. *Extrait de digitale. Extract of digitalis.*

Man bereite es aus den frischen Blättern und Aestchen des blühenden Fingerhuts wie das Tollkirschenextract.
Es sei braun, in Wasser trübe löslich.
Man bewahre es vorsichtig auf.

Die Bereitungszeit ist Juni und Juli. Die Extractausbeute beträgt 4—5 Proc. Da die Bestandtheile des Extracts unter Einfluss von Licht und Luft zur Selbstentmischung neigen, so ist das Extract so schnell als thunlich fertig zu machen. Man giebt das Digitalisextract zu 0,03—0,06—0,1 Gm. mehrere Male täglich. Die stärkste Gabe normirt die Pharmakopöe zu 0,2 Gm., die Gesammtgabe auf den Tag zu 0,8 Gm. Das Digitalisextract gehört zu den vorsichtig aufzubewahrenden Substanzen (Tabula C.).

Extractum Dulcamarae.

Bittersüssextract. Extractum Dulcamārae. *Extrait de douce-amère. Extract of dulcamara (bitter-sweet).*

Es werde aus den Bittersüssstengeln wie das Kardobenediktenextract bereitet, nur wende man von dem heissen Wasser zuerst vier (4) Theile, dann zwei (2) Theile an.

Es sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Ausbeute beträgt 16—20 Proc. Behufs der Extraction im Extractfasse sind die Stipites Dulcamarae sehr klein geschnitten oder geschnitten und im Mörser zerquetscht zu verwenden.

Extractum Fabae Calabaricae.

Kalabarbohnenextract. Extractum Fabae Calabarĭcae. Extractum Physostigmātis. *Extrait de fève de Calabar. Extract of Calabar bean. Extract of ordeal bean.*

Nimm: Grob gepulverte Kalabarbohne einen (1) Theil. Mit fünf (5) Theilen verdünntem Weingeist übergossen digerire sie vierundzwanzig Stunden und colire unter Auspressen. Auf den Rückstand giesse nochmals drei (3) Theile verdünnten Weingeist auf und behandele ihn wie vorhin. Die gemischten und filtrirten Colaturen bringe in einem porcellanenen Gefäss bei der Wärme des Dampfbades unter beständigem Umrühren zur Consistenz eines dickeren Extractes.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Diese Vorschrift ist vom pharmaceutischen Standpunkt aus betrachtet äusserst irrationell. Der verdünnte Weingeist entzieht der Kalabarbohne neben extractiven Stoffen auch eine Harzsubstanz, welche beim Verdampfen des Weingeistes aus der wässerigen rückständigen Masse ausscheidet, das Extract in seiner Masse unegal macht und bei der Auflösung des Extracts in Wasser ungelöst bleibt. Es ist ferner ein wesentlicher Umstand, dass auch Alkaloid der Kalabarbohne ausscheidet und bei längerer Aufbewahrung sich am Grunde der Extractmasse ansammelt. Es ist erklärlich, dass dann die obere Extractschicht sich wenig wirksam erweist und die untere einen hohen Grad von Giftigkeit in sich vereinigt. Durch diesen Umstand werden die Berechnungen des Arztes, welcher das Kalabarbohnenextract anwendet, gestört und der Arzt selbst an dem Wirkungswerthe des Medicaments irre gemacht. Obgleich diese Uebelstände der Commission zur Bearbeitung der Pharmacopoea Germanica unterbreitet wurden und auch schon vor Jahren (1864) von HAGER eine rationelle Vorschrift zur

Darstellung dieses Extracts gegeben war, ging man nicht darauf ein und stellte obige Vorschrift auf. Ferner wird den Verfassern der Pharmakopöe nicht unbekannt gewesen sein, dass das Physostigmin im feuchten Zustande der Zersetzung unterliegt und es im feuchten Extract nach Jahr und Tag mehr und mehr schwindet. Dieser Umstand hätte darauf hinleiten sollen, das Extract in eine trockene Form zu bringen. Da man vielleicht bei einer neuen Auflage der Pharmakopöe vorstehende Notizen beachten könnte, so setze ich hier die Vorschrift, welche ich der gedachten Commission vorlegte, in ihrer originalen Fassung her.

Rp. Seminum Physostigmatis venenosi P. 100.
A testa liberatis et subtiliter pulveratis affunde:
Spiritus Vini P. 250,
Aquae destillatae P. 190,
Acidi acetici diluti P. 10.

Digere interdum agitando, vase leviter clauso et a luce remoto, per biduum, tum exprimendo cola. Residuo affunde

Spiritus Vini P. 100,
Aquae destillatae P. 75,
Acidi acetici diluti P. 5.

Denuo digere per unum diem et fortiter exprime. Colaturae filtratae commixtaeque leni calore evaporando ad voluminis trientem usque redactae per unum diem loco frigido seponantur et denuo filtrentur. Liquor filtratus, admixtis

Dextrinae purae pulveratae P. 5,

leni calore ad syrupi spissitudinem redactus, tum super patinas planas extensus loco tepido exsiccetur. Massae in pulverem redactae conterendo admisce

Dextrinae purae q. s.,

ut partes viginti (20) expleantur. Pars una extracti pulverei partibus quinque seminum Physostigmatis venenosi respondeat. Sit pulvis e fusco flavidus, aqua paullum turbide solubilis. Loco a luce remoto caute servetur.

Der Neigung des Physostigmins unter Einfluss von Luft, Licht und Wärme sich zu entmischen, ist bei vorstehender Vorschrift Rechnung getragen. Es versteht sich von selbst, dass ein Abdestilliren des Weingeistes hier nicht stattfinden darf.

Die Vorschrift unserer Pharmakopöe gewährt eine Ausbeute von circa 14 Proc. Extract, welches vorsichtig (Tabula C) aufzubewahren ist.

Ist die Dispensation dieses Extracts in wässeriger Lösung vorgeschrieben, so wird behufs Entfernung der harzigen und unappetitlich in der Flüssigkeit herumschwimmenden Theile ein Coliren nicht zu umgehen sein.

Man wendet das Kalabarbohnenextract bei verschiedenen Nervenleiden, Neuralgien, Epilepsie, Starrkrampf, Veitstanz, als Antidot von Belladonna, Atropin und Strychnin an. Man giebt das Extract zu 0,005—0,01—0,02 Gm., als Antidot in doppelt so starker Menge. Zum Einträufeln in das Auge behufs Erzeugung der Mydriasis löst man 1 Th. Extract in 15 Th. Glycerin und 5 Th. Wasser (2—5 Tropfen ins Auge). Unsere Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,02 Gm., die Gesammtgabe auf einen Tag zu 0,06 Gm.

Extractum Ferri pomatum.

Aepfelsaures Eisenextract. Extractum Ferri. Extractum Martis pomatum. Extractum Malatis Ferri. *Extrait de malate de fer.*

Nimm: Saure Aepfel fünfzig (50) Theile. Nachdem sie in einen Brei verwandelt sind, durchmische man sie mit Häcksel und presse sie aus. Die nach dem Absetzenlassen durchgeseihte Flüssigkeit erhitze man im Dampfbade mit einem (1) Theile gepulvertem Eisen oder der hinreichenden Menge, so lange Eisen in Lösung übergeht und nur noch ein kleiner Theil davon ungelöst zurückbleibt. Der erkalteten Flüssigkeit setze so viel Wasser hinzu, dass sie achtundvierzig (48) Theile beträgt, welche nach der Filtration bis zur Consistenz eines dickeren Extractes gebracht werden.

Es sei von grünschwarzer Farbe und werde vom Wasser klar gelöst.

Nach der Menge der in den Aepfeln bereits enthaltenen Säure und derjenigen, welche durch Gährung entstanden ist, enthält das eisenhaltige Aepfelextract in hundert (100) Theilen sieben bis acht (7—8) Theile Eisen, zuweilen aber auch viel weniger.

Die sauren Aepfel, wie z. B. die rothen Stettiner, Rostocker Aepfel, rothe Rambour, Borsdorfer, enthalten neben freier und an Kalkerde gebundener Aepfelsäure auch Zucker. Wird der Saft dieser Aepfel mit Eisen in Berührung gebracht, so löst die freie Säure unter Zersetzung von Wasser und daher rührender Wasserstoffgasentwickelung Eisen (oxydirt durch den Sauerstoff des zersetzen Wassers) als Eisenoxydul auf. Während der Gährung, die beim Stehen des Saftes an einem lauwarmen Orte eintritt, bildet sich aus dem Zucker zuerst etwas Bernsteinsäure, dann Milchsäure, Kohlensäure, auch die Aepfelsäure geht in Folge der Gährung meist in Milchsäure über. Diese Säuren lösen das Eisen als Eisenoxydul, das theilweise durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenoxyd wird. In dem äpfelsauren Eisenextract finden sich besonders äpfelsaure und milchsaure Salze des Eisenoxyduls und Eisenoxyds. Als Gährungserreger dient die im Aepfelsafte vorhandene kleberartige Substanz.

Die vorstehende Vorschrift, der Preussischen Pharmakopöe entnommen, ist sehr unklar gefasst, denn der Aepfelsaft soll im Dampfbade mit der Eisenfeile erwärmt werden, bei welcher Temperatur bekanntlich jede Gährung verhindert ist, und dennoch ist im Nachsatz der Vorschrift von der Säuremenge gesprochen, die durch Gährung entstanden sein kann. Streng nach der Vorschrift gearbeitet kann sich nur eine der in dem Safte ursprünglich vorhandenen Säuremenge äquivalente Menge Eisen lösen und das Extract wird hauptsächlich äpfelsaures Eisensalz enthalten. Lässt man dagegen eine Gährung des Saftes Platz greifen, so werden einerseits durch dieselbe die Pectinstoffe, welche das Coliren und Filtriren erschweren, zerstört, andererseits der Aepfelsaft reicher an Säure und entsprechend reicher an Eisen, die Extractausbeute eine etwas geringere. Eine Gährung von zwei Tagen Dauer ist zu empfehlen.

Die Auflösung des Eisens erfordert eine Zeit von 6—8 Tagen. Sie geht um vieles schneller vor sich, wenn man einen silbernen Löffel in die Flüssigkeit

legt. Die Darstellungszeit des Extracts ist September und October. Es ist gleichgültig, ob die Aepfel unreif oder reif sind. Was die unreifen mehr an freier Säure enthalten, wird durch den Zuckergehalt der reifen Aepfel ersetzt, natürlich wenn man den Saft mit Eisen in Berührung 2—3 Tage hindurch gähren lässt. Die Vorschrift der Pharmakopöe schreibt nur saure Aepfel vor und überlässt es dem Arbeiter, unreife oder reife zu verwenden.

Behufs Darstellung des Extracts werden die Aepfel in einem eisernen Mörser zu einem Brei zerstossen, mit etwas Häcksel (klein gehacktem Stroh) durchmischt und ausgepresst. Der Saft wird in ein porcellanenes oder steinzeugenes Gefäss gegeben, ungefähr zwei Tage an einem lauwarmen Orte der Gährung überlassen, dann im Wasserbade erwärmt und mit dem gepulverten Eisen versetzt. Nachdem man einen silbernen Löffel hineingelegt hat, setzt man die Erwärmung fort und rührt öfters um. Hat man ein feines Eisenpulver verwendet, so ist die Lösung in 2—3 Tagen geschehen und ein weiterer Eisenzusatz dürfte schwerlich nothwendig werden, da der Gehalt der sauren Aepfel an Aepfelsäure 1½ Proc. nicht übersteigt. Während der Erwärmung im Dampfbade geht ein Theil des Wassers durch Verdampfen verloren, welchen man jedoch nicht durch Zusatz von Wasser restituirt. Die Pharmakopöe lässt nun behufs der Filtration die erkaltete Flüssigkeit bis auf 48 Th. verdünnen. An dieser Zahl hängt keine Bedingung, man hätte eben so gut 50 Th. sagen können oder vielmehr sollen, da wir heute ein Decimalgewicht gebrauchen. Jene 48 ist nur aus der Vorschrift der Pharmacopoea Borussica in die Vorschrift der Pharmacopoea Germanica hinübergeschlüpft. Man lässt circa 2 Tage absetzen, filtrirt dann etc. Die Extractausbeute beträgt circa 10 Proc. des Saftes oder 6—7 Proc. der Aepfel.

Es ist vorgeschlagen worden, das Eisen durch heiss gefälltes Eisenoxydulcarbonat zu ersetzen. In diesem Falle fällt das Extract nicht grünschwarz, sondern grünlich-braun aus. Man hat ferner vorgeschlagen, in Stelle des Aepfelsaftes den an Aepfelsäure reicheren Saft der Ebereschen zu setzen. Dieses Extract würde sich durch einen unangenehm kratzenden Geschmack unterscheiden.

Extractum Filicis.

Wurmfarnextract. Extractum Filicis. *Extrait de fougère mâle. Extract of male fern.*

Nimm: Frisch getrocknete und gepulverte Wurmfarnwurzel einen (1) Theil. Mit drei (3) Theilen Aether übergossen macerire sie drei Tage hindurch. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit presse den Rückstand aus und giesse auf denselben nochmals zwei (2) Theile Aether auf.

Nach der Maceration presse aus. Aus den zusammengemischten und klar abgegossenen Tincturen bereite man ein dünnes Extract.

Es sei grünlich, in Wasser nicht löslich.

Im October wird das Rhizom von *Polystichum Filix mas* Roth gesammelt, geschält, in Scheiben geschnitten, vorsichtig getrocknet, gröblich oder mittelfein gepulvert und sofort zur Extractbereitung verwendet. Hätte das Pulver wiederum

Luftfeuchtigkeit angezogen, so muss es nochmals in lauer Wärme getrocknet werden. Die Extraction geschieht am bequemsten mit den Seite 619 und 620 beschriebenen Aetherextractionsapparaten oder kürzer in dem S. 622 beschriebenen und abgebildeten Deplacirtrichter. Das Extract besteht aus harzigen Stoffen und einem flüchtigen und fetten Oele, die sich beim Aufbewahren mehr oder weniger scheiden, Filixsäure, Filixgerbsäure. Die beim Aufbewahren des Extracts sich abscheidende grünlich-gelbe pulverig-krystallinische Substanz ist hauptsächlich Filixsäure. Man muss daher das Extract vor der Dispensation umrühren. Diesen Umstand hätte die Vorschrift der Pharmakopöe nothwendig erwähnen und hervorheben sollen. Die Extractausbeute beträgt 10—11 Proc. des Pulvers, oft auch viel weniger.

Wenn man das frisch ausgetrocknete Pulver der Wurmfarnwurzel mit wasserfreiem Aether, wie dies der officinelle Aether ist, extrahirt, so erlangt man ein klares Extract, im anderen Falle ein trübes, welches letztere beim Aufbewahren einen viel grösseren Bodensatz bildet.

Extractum Gentianae.

Enzianextract. Extractum Gentiānae. *Extrait de gentiane. Extract of gentian.*

Nimm: Enzianwurzel einen (1) Theil. Mit sechs (6) Theilen kaltem gemeinem Wasser übergossen, macerire sie achtundvierzig Stunden und presse dann aus. Auf den Rückstand giesse man drei (3) Theile kaltes gemeines Wasser, macerire alsdann zwölf Stunden und presse aus. Aus den zusammengemischten, nach dem Absetzenlassen durchgeseihten Flüssigkeiten werde ein dickes Extract bereitet.

Es sei braun und werde vom Wasser klar gelöst.

Die Enzianwurzel enthält viel Schleim (Pectin), welcher bei heisser Extraction in die Extractbrühe übergeht und das Sedimentiren und Coliren derselben ungemein erschwert, und auch das Extract zum Schimmelansatze disponirt. Aus diesem Grunde ordnet die Vorschrift die Anwendung kalten Wassers an. Es ist zweckmässig, die kalt bereiteten Extractbrühen aufzukochen und zu coliren, ehe sie zur Extractdicke gebracht werden. Die Extractausbeute beträgt 27—30 Proc. Die Enzianwurzel wird nur zerschnitten extrahirt.

Extractum Graminis.

Queckenextract. Extractum Grami̇̆nis. *Extrait de chiendent.*

Nimm: Zerschnittene Queckenwurzel einen (1) Theil und sechs (6) Theile heisses gemeines Wasser. Digerire sechs Stunden und seihe alsdann durch. Die Colatur dampfe man sofort zur Syrupdicke ein.

Einen (1) Theil dieses Extractes löse man in vier (4) Theilen kaltem destillirtem Wasser, filtrire und dampfe zu einem dicken Extracte ab.

Es sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Das Queckenextract enthält viel Schleimzucker, welcher ihm auch den süssen Geschmack ertheilt. Dieser Zuckergehalt ist Ursache, dass die Extractbrühen schnell sauer werden. Man muss sie daher alsbald zu concentriren suchen, überhaupt das Extract schnell fertig machen. Ein Eiweissgehalt ist die gewöhnliche Ursache, dass sich das Extract nicht klar in Wasser löst. Wird aber der Auszug sofort im Wasserbade zur dünnen Extractdicke eingedampft und dann erkaltet in der 4fachen Menge destillirtem Wasser gelöst und filtrirt, so gewinnt man aus dem Filtrat ein vorzüglich klarlösliches Extract. Das Eiweiss in der Queckenwurzel unlöslich zu machen, kann man diese auch scharf trocknen, jedoch ist das von der Pharmakopöe angegebene Verfahren, ein klar lösliches Extract zu erzielen, weit sicherer. Die Extractausbeute beträgt 26—30 Proc. des trockenen Queckenrhizoms.

Das früher officinelle *Extractum Gramĭnis liquĭdum* oder die *Mellāgo Gramĭnis* ist eine Lösung von 7 Th. *Extractum Gramĭnis* in 3 Th. destillirtem Wasser.

Das Queckenextract ist ziemlich ausser Gebrauch gekommen und in der That auch neben Zuckersyrup, Malzextract und Dextrin sehr überflüssig.

Extractum Gratiolae.

Gottesgnadenkrautextract. Extractum Gratiŏlae. *Extrait de gratiole.*

Man bereite es aus dem frischen Gottesgnadenkraute wie das Tollkirschenextract.

Es sei braun und in Wasser mit brauner Farbe trübe löslich.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Die Bereitungszeit ist der Monat August. Die Extractausbeute beträgt 2,5 bis 3,0 Proc.

Der medicinisch wirksame Bestandtheil dieses Extracts, welches ziemlich obsolet ist, repräsentirt das Gratiosolin, ein Glykosid; andere Bestandtheile sind Gratiolin und Gratiolasäure, Harzstoffe etc.

Man giebt das Extract als excitirendes, die Darmthätigkeit anregendes Mittel zu 0,05—0,1—0,15 Gm. mehrmals täglich, als starkes Purgans zu 0,3—0,5—1,0 Gm.

Extractum Helenii.

Alantwurzelextract. Extractum Helenĭi. Extractum Enŭlae.
Extrait d'aunée.

Man bereite es aus der Alantwurzel wie das Pomeranzenschalenextract.

Es sei braun und gebe mit Wasser eine trübe Lösung.

Obgleich dieses ziemlich obsolete Extract mit dünnem Weingeist bereitet ist, so hat es dennoch die Eigenschaft, seine Oberfläche mit einem schimmelähnlichen Ueberzuge zu bedecken. Es ist daher rathsam, das fertige Extract mit etwas Weingeist zu durchmischen, ehe man es in das Standgefäss bringt. Die Extractausbeute beträgt circa 30 Proc.

Extractum Hyoscyami.

Bilsenkrautextract. Extractum Hyoscyămi. *Extrait de jusquiame. Extract of hyoscyamus. Extract of hen-bane.*

Man bereite es aus den frischen Blättern und den kleinen Zweigen des blühenden Bilsenkrautes wie das Tollkirschenextract.

Es sei von brauner grünlicher Farbe, in Wasser mit brauner Farbe trübe löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Die Bereitungszeit ist Juni und Anfangs Juli. Die Extractausbeute beträgt 2,5—3 Proc. des frischen Krautes. Das Bilsenkrautextract wird viel gebraucht und ist auch ein in therapeutischer Beziehung werthvolles Extract. Da es nur einigen Apothekern vergönnt ist, es zu bereiten, die meisten Apotheker es kaufen müssen, so sei man darauf bedacht, es nur aus sicherer Hand zu beziehen.

Von dem Bilsenkrautextract hält man auch ein trocknes Extract (vergl. S. 624 und 625) vorräthig.

Man giebt es zu 0,02—0,05—0,1 Gm. alle zwei Stunden. Die stärkste Einzelndosis normirt die Pharmakopöe zu 0,2, die Gesammt-Dosis auf den Tag zu 1,0 Gm.

Extractum Lactucae virosae.

Giftlattichextract. Extractum Lactūcae virōsae. *Extrait de laitue vireuse. Extract of (venomous) lettuce.*

Man bereite es aus dem frischen blühenden Giftlattichkraute wie das Tollkirschenextract.

Es sei braun und in Wasser fast klar löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Die Bereitungszeit ist im Monat Juli. Die Extractausbeute beträgt 2,5—3,5 Proc.

Ein trocknes Giftlattigextract (vergl. S. 624 und 625) wird selten gebraucht, man halte daher nicht viel davon vorräthig.

Man giebt es zu 0,05—0,01—0,2 Gm. zwei bis dreistündlich. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,6 Gm., die Gesammtdosis für den Tag zu 2,5 Gm.

Extractum Ligni Campechiani.

Campecheholzextract. Blauholzextract. Extractum Ligni Campechiāni. Extractum Haematoxȳli. *Extrait de bois de Campêche. Extract of logwood.*

Nimm: Zerschnittenes Campecheholz einen (1) Theil und gemeines Wasser acht (8) Theile. Koche bis zur Hälfte ein, seihe durch und wiederhole die Kochung des Holzes mit sechs (6) Theilen gemeinem Wasser.

Aus den zusammengemischten und klar abgegossenen Colaturen bereite man ein trockenes Extract.

Es sei ein rothbraunes Pulver, in Wasser trübe löslich.

Dieses Extract enthält neben den Farb- und Extractivstoffen des Holzes etwas Harz, wesshalb es sich auch trübe löst. Man könnte das im Handel als Farbmaterial vorkommende Blauholzextract reinigen und zu medicinischen Zwecken verwenden, jedoch kennt man seine Bereitung und auch etwaige fraudulöse Zusätze, die es oft enthalten mag, nicht, wesshalb man von seinem Gebrauch Abstand nehmen muss. Das reine Blauholzextract hat einen süssholzartig süsslichen, hintennach etwas herben und schwach bitteren Geschmack. Die Ausbeute beträgt 12—15 Proc. Es ist nicht hygroskopisch und giebt eine rothbraune trübe Lösung.

Die Vorschrift, welche die Pharmakopöe gegeben hat, ist keineswegs eine gute. Hier ist die Insuccationsmethode (S. 610) und dann Aufguss heissen Wassers und Digestion zu empfehlen. Die Extractausbeute ist dann nicht nur eine grössere, das Extract enthält auch weniger resinöse Theile. Bei der Kochmethode wird ein Theil des Haematoxylins (neben Gerbstoff das wirksame

Chromogen des Blauholzes), in das in Wasser schwer lösliche Haemateïn verwandelt.

Das Blauholzextract ist ein mildes Stypticum, welches gegen Nachtschweiss, Durchfall (aus Erschlaffung des Darmkanals, chronischen Blutungen) zu 0,3—0,6—1,5 Gm. mehrere Male am Tage Anwendung findet.

Extractum Liquiritiae Radicis.

Süssholzextract. Extractum Liquiritĭae Radīcis. Extractum Glycyrrhīzae. *Extrait de réglisse. Extract of liquorice (licorice).*

Man bereite es aus der Süssholzwurzel wie das Enzianextract. Es sei gelbbraun, in Wasser klar löslich

---

Dieses aus der grobgepulverten Spanischen Süssholzwurzel bereitete Extract erscheint neben gereinigtem Lakritzensaft überflüssig, es hat sich aber wegen seines reinen süssen und hintennach weit weniger kratzenden Geschmacks einen Platz in der eleganten Receptur erobert. Im Vacuum dargestellt und zur Trockne gebracht ist es von gelber Farbe, jedoch wird es bei längerer Aufbewahrung gelbbraun. Die Extractausbeute beträgt 25—28 Proc.

Extractum Malti.

Malzextract. Extractum Malthi. *Extrait de malt. Extract of malt.*

Nimm: Zerstossenes Gerstenmalz und kaltes gemeines Wasser, von jedem einen (1) Theil. Gemischt lasse man sie drei Stunden stehen, alsdann digerire man sie nach Zumischung von vier (4) Theilen gemeinem Wasser bei einer 65° nicht übersteigenden Wärme eine Stunde hindurch, erhitze bis zum Aufkochen und seihe sie sofort unter Auspressen durch. Die klare Colatur werde unter anhaltendem Umrühren möglichst schnell abgedampft und in ein dickes Extract verwandelt.

Es sei gelbbraun, von angenehm süssem Geschmack.

Es werde an einem kalten Orte aufbewahrt.

Geschichtliches.

Die Gerstenfrucht (Gerstensamen, Frucht verschiedener Arten *Hordĕum*, im folgenden einfach mit „Gerste" bezeichnet) lieferte schon den Alten arzneilich geschätzte Präparate. Die *polenta* der alten Römer war gedörrte oder geröstete Gerste und zu einem groben Pulver geschroten. Aus Gerste sollen bereits die alten Egypter Bier gebraut haben, auch die alten Griechen genossen ein Gerstenbier. Gerstenmalz wurde in Deutschland von jeher zur Bereitung des Bieres benutzt. Der sogenannte Gerstenzucker *(Sacchărum hordeātum)*

ist eine alte Arzneiform, welche in neuerer Zeit aber nicht mehr mit Malzaufguss dargestellt wird. Gegen das Jahr 1840 führten die Zuckerbäcker die Malzbonbons ein, welche aus in Malzaufguss gelöstem Zucker durch Kochen bis zur Tafelconsistenz dargestellt wurden. Die Aerzte gaben Malzaufguss innerlich und liessen auch schlecht genährte Kinder darin baden. Nachdem durch PAYEN und PERSOZ die Bestandtheile der Gerste näher erforscht und darin das Diastas und dessen Eigenschaft, das Stärkemehl in Zucker umzusetzen, erkannt waren, kam man auf den Gedanken, aus dem Malz ein Extract zu bereiten und dieses Extract als ein die peptische Thätigkeit unterstützendes, leicht verdauliches, die Ernährung verbesserndes, auf die Respirationsorgane reizmildernd einwirkendes Mittel anzuwenden. VON LIEBIG machte eine Vorschrift zur Bereitung eines Malzextracts in fester Form bekannt. Von TROMMER, SCHERING, LÖFFLUND und Anderen wurde seit mehreren Jahren Malzextract in dünnerer und dickerer Extractform im Grossen dargestellt und in den Handel gebracht.

Malzbereitung und Malzbestandtheile.

Den Process der Malzbereitung bezeichnet man mit Mälzen. Er bezweckt ein Keimenlassen der Getreidefrucht und die den Keimungsprocess begleitende Bildung des Diastas aus dem Kleber (Gluten) und die Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Zucker (Malzzucker). Die Erregung und Unterhaltung des Keimungsprocesses knüpft sich an folgende Bedingungen: 1) an die Gegenwart von Feuchtigkeit, 2) an eine Temperatur, welche nicht unter 5° und nicht über 30° hinausgeht, und 3) freien Zutritt der Luft. Diesen Bedingungen wird durch folgende drei Vorgänge und Operationen, in welchen das Mälzen besteht, genügt: a) durch das Einquellen (Einweichen), um der Gerste oder den Getreidefrüchten diejenige Menge Feuchtigkeit zu geben, welche b) das Keimen erfordert, und c) durch die rechtzeitige Unterbrechung des Keimens, entweder durch Trocknen an der Luft (Luftmalz) oder mittelst Wärme (Darrmalz).

Die Getreidefrucht wird in grossen hölzernen Bottigen mit reichlichem Wasser übergossen und umgerührt, wobei taube Früchte an die Oberfläche treten und hier beseitigt werden (Abschöpfgerste). Das von den Früchten abgelassene Wasser nimmt andere etwa vorhandene Unreinigkeiten mit sich fort. Das Uebergiessen mit Wasser und das Ablassen desselben wird öfter wiederholt, denn das Wasser löst aus der Fruchtschale Eiweissstoffe, extractive Stoffe etc. auf, nimmt einen eigenthümlichen Geruch an und neigt zur Milch- und Buttersäuregährung. Diese letztere muss vermieden werden, und das Wasser ist so oft zu erneuern, als es nach halbtägiger Maceration trübe abfliesst. Das Einquellen dauert je nach dem Alter der Gerste 2—3—6 Tage oder bis die einzelne Gerstenfrucht sich ohne zu brechen biegen lässt, die Fruchthülse sich leicht beim Zusammendrücken der Frucht der Länge nach ablöst, und das Fruchtkorn gegen eine rauhe Fläche zerrieben einen mehligen Strich giebt. Die eingequellte Gerste, welche circa 45 Proc. Wasser aufgenommen hat, kommt nun auf die Malztenne, wo sie zu 9—12 Ctm. hohen Haufen (Malzscheiben, Malzbeeten) ausgebreitet und hier alle 6—8 Stunden umgeschaufelt wird, bis die Früchte an ihrer Oberfläche trocken erscheinen. Während dieser Zeit erwärmen sich die Haufen von selbst und der Keim tritt in Gestalt eines weissen Punktes hervor, aus welchem sich mehrere fadenförmige Würzelchen entwickeln (das Aeugeln oder Guzen des Malzes). Jetzt wird die Gerste zu dickeren Schichten aufgeschaufelt, um die durch das Keimen entwickelte Wärme, welche um 5—10° höher als die umgebende Temperatur steigt, zusammen zu halten und den Keimungsprocess zu beleben. Hierbei verdichtet sich die im Innern der Haufen verdunstende Feuchtigkeit an der äusseren kälteren Schicht der Haufen. Diesen Vorgang

nennt man Schwitzen. Er ist von der Entwickelung von Kohlensäure und eines angenehmen Obstgeruches begleitet. Haben die Würzelchen circa die 1½fache Länge der Gerstenfrucht erlangt oder ist der Blattkeim unter der Hülse bis zur Hälfte der Frucht vorgedrungen, schmeckt die Frucht beim Kauen nicht mehr mehlig, sondern süsslich, so ist es Zeit, die Keimung zu unterbrechen. Letzteres geschieht durch Ausschaufeln zu dünneren Schichten (Ausziehen der Haufen) und öfteres Umschaufeln und Ueberführung des Malzes auf den Welkboden oder die Schwelche oder auf die Darre.

Der Keimungsprocess macht sich durch Anschwellen des Keimes bemerkbar, dann tritt zuerst das Würzelchen des Keimes hervor, etwas später erst das Keimblatt, welches bei der Gerste nicht an demselben Ende, wo das Würzelchen hervortritt, zum Vorschein kommt, sondern unter der Schale (Hülse) dem entgegengesetzten Ende zutreibt. Die Keimung findet unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Kohlensäure statt und ist daher von Wärmeentwickelung begleitet. Der Keimungsprocess bedingt die Erzeugung des Diastas, welches wiederum die Eigenschaft besitzt, das Stärkemehl in Dextrin und Glykose (Malzzucker) zu verwandeln, welche beide Substanzen dem sich entwickelnden Keime Nahrung liefern. Mit der beendigten Verwandlung der Stärke in Dextrin und Glykose ist auch der Keimungsprocess zu unterbrechen und der Zweck des Mälzens erreicht. Nachdem die Würzelchen beseitigt sind, ist die Gerste oder irgend eine andere Getreidefrucht in dem Zustande, in welchem man sie Malz nennt. Das ohne künstliche Wärme getrocknete Malz heisst Luftmalz und ist wenig gefärbt. Das Darrmalz ist bei einer Wärme von 40—90° getrocknet und wird als gelbes, bernsteingelbes und braunes Malz unterschieden. Das braune Malz wird auch Farbemalz genannt. Das Malz, welches unsere Pharmakopöe zur Darstellung des Extracts vorschreibt, ist Luftmalz.

Die Veränderungen, welchen die Bestandtheile der Gerste durch Malzung unterliegen, ergeben sich aus folgender, von PROUST gegebener Uebersicht.

PROUST fand in der

	ungekeimten	gekeimten Gerste
Stärkemehl und Zellstoff	87 Proc.	68 Proc.
Zucker	5 —	15 —
Dextrin	4 —	15 —
Kleber und Mucin	3 —	1 —
gelbes Harz	1 —	1 —

Jede Getreidefrucht kann in Malz verwandelt werden, die Gerste hat aber von je an den Vorzug erhalten, weil Gerstenmalz die grössere Menge Diastas enthält und deshalb die Eigenschaft, Stärkemehl in Zucker umzusetzen, im stärksten Maasse besitzt.

Das Diastas (die Diastase), auch Maltin *(Malthinum)* genannt, entdeckten PAYEN und PERSOZ, zwei Französische Chemiker, im Jahre 1833. Sie beobachteten die Entwickelung dieses Stoffes sowohl beim Keimen der Getreidefrüchte, als auch in allen vegetabilischen Geweben, in welchen Stärkemehl abgelagert ist, dieses zur Entwickelung und Bildung neuer Gewebe verbraucht wird und zuvor in eine lösliche Form, nämlich in Dextrin und Zucker, umgesetzt werden muss. Während der Entwickelung der Knospen (Augen) an der Kartoffelknolle entsteht z. B. Diastas, welches das in den Knollen abgelagerte Stärkemehl in Dextrin und Glykose zum Zweck der Entwickelung und Ernährung der jungen Pflanze verwandelt. Gerstenmalz soll nach PAYEN und PERSOZ bis zu 2 Proc. Diastas enthalten, und 1 Th. Diastas ausreichen, um 2000 Th. Stärkemehl bei Gegenwart der 20 fachen Menge Wasser und unter Einfluss einer Wärme bis zu 70°

allmälig in Dextrin und Glykose zu verwandeln*). Höhere Wärme, die Gegenwart von Borax und anderer Salze stören oder vernichten die Thätigkeit des Diastas.

Stärkemehl		Wasser		Dextrin		Glukose
$2\,C^{12}H^{10}O^{10}$	und	$2\,HO$	geben	$C^{12}H^{10}O^{10}$	und	$C^{12}H^{12}O^{12}$
$2\,C_6H_{10}O_5$	und	H_2O	geben	$C_6H_{10}O_5$	und	$C_6H_{12}O_6$

Diastas ist in Wasser leicht löslich, in starkem Weingeist unlöslich. Behufs seiner Isolirung zerquetscht man frisches Gerstenmalz möglichst fein, befeuchtet es stark mit Wasser von 36—40° C. und presst kräftig aus. Die Colatur mischt man mit einem halben Volum starkem Weingeist (behufs Abscheidung albuminöser Substanzen), filtrirt nach eintägigem Stehen und versetzt dann das Filtrat mit einem anderthalbfachen Volum Weingeist, wodurch ein unreines Diastas abgeschieden wird, welches man einige Male in wenig Wasser löst und mit Weingeist ausfällt, um es auf diese Weise möglichst zu reinigen. Zuletzt sammelt man es und lässt es auf Glasplatten im Vacuum trocken werden. Es erscheint dann als eine bräunliche, durchscheinende, amorphe Masse.

Das trockne Gersten-Luftmalz enthält annähernd in Procenten: 30 Pflanzenfaser (Zellstoff) und unlösliche Stoffe, 1 Diastas, 10 Dextrin, 3 Glykose, 40 Stärkemehl (zum Theil in löslicher Form), 11 Eiweiss- und Proteïnstoff, 2 Fett, 3 Aschenbestandtheile.

Das Malz zur Extractbereitung macht man nicht selbst, sondern entnimmt es aus den Bierbrauereien.

Darstellung des Malzextracts.

Bei der Darstellung des Malzextracts ist nun zu berücksichtigen, dass das noch im Malz vorhandene Stärkemehl in Dextrin und Gylkose oder Malzzucker zu verwandeln ist. Diesem Umstande trägt die von unserer Pharmakopöe gegebene Vorschrift nicht genügend Rechnung, denn bei einer dreistündigen Maceration und einer einstündigen Digestion ist die Umsetzung des im Malze noch vorhandenen Stärkemehls in Dextrin und Glykose nicht vollendet, desshalb ist die Zeit der Digestion zu verdreifachen. Die höchste Digestionstemperatur ist von der Pharmakopöe auf 65° normirt, sie kann aber auch, ohne die Thätigkeit des Diastas zu beschränken, bis auf 75° hinaufgehen. Dann soll bis zum Aufkochen erhitzt werden, um albuminöse Stoffe zu coaguliren. Die dann durch Auspressen gewonnene Colatur muss nothwendig, da sie eine grosse Neigung hat, in den Gähract einzutreten, sofort zur Extractdicke gebracht werden. Auf diese Weise erhält man ein Extract, welches sich wenig klar in Wasser löst. Eine Klarlöslichkeit lässt die Pharmakopöe zwar unerwähnt, sie wird aber vom Publikum gefordert. Es ist daher zweckmässig, um diese Eigenschaft des Extracts zu erlangen, die Extractbrühe mit Eiweiss des Hühnereies zu vermischen, nochmals aufzukochen und zu coliren. Im Grossen wird die klare Extractbrühe im Vacuum zur Extractdicke gebracht und auf diese Weise als ein hellbraunes Extract gesammelt und in Gläser mit weiter Oeffnung eingefüllt. Das Extract der Pharmakopöe setzt Schimmel an, das mit Eiweiss geklärte ist dauernder und dies um so mehr, wenn man bei der Extraction statt gemeinen Wassers destillirtes anwendete. Behufs sicherer Conservation mischt man das noch warme Extract mit circa 5 Proc. gutem Glycerin und bedeckt die Oberfläche des Extracts in den Flaschen mit einigen Tropfen Glycerin.

Eigenschaften des Malzextracts.

Das Malzextract bildet in dicker Schicht eine gelbbraune, in dünner Schich eine braungelbe, in Wasser mehr oder weniger klar lösliche, mussdicke Masse

*) Wegen dieser Eigenschaft hat es den Namen Diastas erhalten, entnommen dem Griechischen διάστασις (diastăsis), Trennung, Ausartung, Auseinandersetzen.

von schleimig süsslichem Geschmack und Brotgeruch. Es besteht aus Dextrin, Malzzucker, geringen Mengen albuminösen Stoffen und Phosphaten des Kalks und der Magnesia. Die wässrige Lösung reagirt kaum säuerlich.

Malzextract enthält durchschnittlich Glykose 30 Proc., Dextrin 25 Proc., stickstoffhaltige Substanz 8 Proc., Aschenbestandtheile 3,5 Proc., Wasser 30 Proc. In einem klar löslichen Malzextract werden die stickstoffhaltigen Bestandtheile weit weniger betragen.

Anwendung des Malzextracts.

Das Malzextract ist nur ein Handverkaufsartikel. Es ist einerseits ein leicht verdauliches Nahrungsmittel, andererseits ein die Verdauung mild belebendes, bei Reizungszuständen der Verdauungs- und Respirationsorgane demulcirendes Mittel. Man giebt es zu 10—20 Gm. (1—2 Theelöffel) in Bier, Fleischbrühe, Wasser gelöst einige Male am Tage.

Extractum Malti ferratum.

Eisenhaltiges Malzextract. Extractum Malti (Malthi) ferrātum s. martiatum. *Extrait de malt ferrigineux.*

Nimm: Malzextract fünfundneunzig (95) Theile. Vermische es mit zwei (2) Theilen citronensaures Ammon enthaltendem pyrophosphorsaurem Eisenoxyd (Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico) in drei (3) Theilen destillirtem Wasser gelöst.

Es sei von süssem, wenig eisenhaftem Geschmack.

Dieses vorzügliche Eisenmittel, welches zugleich Nahrungsmittel ist, wurde früher durch Vermischen des Malzextracts mit Eisensaccharat dargestellt. Das nach Vorschrift der Pharmakopöe bereitete Extract enthält 0,36 Proc. metallisches Eisen oder 0,514 Proc. Eisenoxyd. Durch die gewöhnlichen Reagentien ist das Eisen in der Extractmischung nicht zu erkennen, denn sowohl Citronensäure wie auch die Pyrophosphorsäure schützen z. B. das Eisenoxyd vor Fällung durch Ammon. Ist der Gehalt an Eisen quantitativ zu bestimmen, so ist entweder die dünne Extractlösung mit Schwefelammonium auszufällen, der Niederschlag in einem Filter zu sammeln, sammt Filter einzuäschern, mit Salzsäure zu behandeln und aus dieser salzsauren Lösung das Eisenoxyd mittelst Aetzammons auszufällen, oder das Extract einzuäschern und in der Asche das Eisen zu bestimmen. Das Einäschern des Extracts ist jedoch eine sehr schwierige Operation.

Extractum Mezerei.

Seidelbastextract. Extractum Mezerēi. *Extrait de garou. Extract of mezereon.*

Nimm: Kleingeschnittene Seidelbastrinde einen (1) Theil. Mit vier (4) Theilen Weingeist übergossen digerire sie einige Tage

unter bisweiligem Umrühren, alsdann presse stark aus. Auf den Rückstand giesse auf drei (3) Theile Weingeist und behandele ihn wie vorhin.

Die zusammengemischten und filtrirten Flüssigkeiten werden zur Dicke eines dünneren Extractes abgedampft.

Es sei grünlich und in Wasser nicht löslich.

Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Die vorstehende Vorschrift ist aus der *Pharmacopoea Borussica ed. VII* herübergenommen. *Ph. Bor. ed. VI.* liess aus dem mit Weingeist gewonnenen Extracte wiederum mit Aether einen Auszug machen und diesen ätherischen Auszug bis zur gewöhnlichen Extractdicke bringen. Dadurch erhielt man ein Präparat, das vorzugsweise das reizende fette Oel und das reizende Harz der Rinde enthielt, aber es wurde wegen der umständlicheren Darstellung und der geringeren Ausbeute theuer, trocknete sehr schnell aus und war wenig zu Salben- und ähnlichen Mischungen geeignet. Im Uebrigen ist das Seidelbastharz in Aether schwer löslich. Das nach Vorschrift unserer Pharmakopöe gewonnene Extract enthält auch viele der nicht reizenden Bestandtheile des Seidelbastes, wie z. B. das in Aether unlösliche Daphnin, ein Glykosid, und Extractivstoff, ist aber zu Mischungen weit geeigneter. Der Arzt wird es in noch einmal so grosser Quantität anwenden als das früher mit Aether bereitete.

Behufs der Extraction wird die Rinde möglichst klein geschnitten und im Mörser durchstossen. Um hierbei das lästige Stäuben der Rinde zu vermeiden, besprengt man sie mit etwas Weingeist. Von den Tinkturen wird der Weingeist zu $^2/_3$, oder im Dunstsammler ganz abdestillirt. Die Ausbeute beträgt bei dicker Syrupsconsistenz 9—10 Proc. Ist das Extract in Folge längerer Aufbewahrung dick geworden, so wird es durch etwas Weingeist und Erwärmen wieder flüssig gemacht.

Das Seidelbastextract wird in Salben und Linimenten als ein die Haut reizendes oder mildes Rubefaciens angewendet.

Extractum Millefolii.

Schafgarbenextract. *Extrait de millefeuille.*

Man bereite es aus gleichen Theilen Schafgarbenkraut und Schafgarbenblüthen wie das Wermuthextract.

Es sei grünbraun, in Wasser trübe löslich.

Dieses ziemlich obsolete Extract war nach den früheren Pharmakopöen ein wässriges, unsere Pharmakopöe hat ein weingeistiges Extract daraus gemacht. Der Grund zu dieser Abänderung mag eine viele Jahre hindurch beabsichtigte Conservation des Extracts gewesen sein, denn das in *Achillēa Millefolium* schwach vertretene alkaloïdische Achilleïn ist in Wasser löslicher als in Weingeist. Möglicherweise wollte man die in dieser Pflanze vorkommende unschuldige akonitsaure Kalkerde, welche in Weingeist kaum löslich ist, nicht in das Extract hinein haben. Die Extractausbeute beträgt 25 — 27 Proc.

Extractum Myrrhae.

Myrrhenextract. *Extrait de myrrhe. Extract of myrrh.*

Nimm: Zerstossene Myrrhe einen (1) Theil. Mit fünf (5) Theilen destillirtem Wasser übergossen macerire sie zwei Tage hindurch und rühre öfter um. Die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit mache man zu einem trocknen Extract.

Es sei ein braunrothgelbes, in Wasser trübe lösliches Pulver.

Die Myrrhe verhält sich beim Behandeln mit Wasser anders als die Aloë. Der harzige Bestandtheil der Myrrhe ist nicht in Wasser und sehr wenig in einer Lösung des in Wasser löslichen Bestandtheils löslich. Der wässrige Auszug ist schwach milchig trübe und lässt sich schwierig filtriren. Er wird besser durch Decanthiren und Coliren gereinigt. Behufs der Filtration muss man die Extractbrühe zuvor 3—5 Tage an einem kalten Orte bei Seite stellen. Beim Eindampfen der Extractbrühe bildet sich schnell, wenn nicht umgerührt wird, eine Haut über der conc. Lösung, welche die Abdunstung des Wassers sehr hindert. Man kann auch die Lösung zur dünnen Syrupconsistenz eindampfen, dann in dünnen Schichten auf Porcellantellern ausbreiten und austrocknen. Extractausbeute durchschnittlich 50 Proc.

Das Myrrhenextract giebt zerrieben ein hellgelbes Pulver, mit wenig Wasser eine ziemlich klare, mit viel Wasser eine trübe milchige Lösung.

Extractum Opii.

Opiumextract. Extractum thebaïcum. *Extrait d'opium. Extrait thébaique. Extract of opium.*

Nimm: Gepulvertes Opium vier (4) Theile. Mit sechszehn (16) Theilen destillirtem Wasser übergossen macerire es vierundzwanzig Stunden und rühre öfter um, alsdann seihe unter Auspressen durch. Auf den Rückstand giesse zwölf (12) Theile destillirtes Wasser auf, macerire vierundzwanzig Stunden und seihe unter Auspressen durch. Die zusammengemischten Flüssigkeiten lasse man absetzen, filtrire sie und mache sie zu einem trocknen Extracte.

Es sei ein rothbraunes Pulver, welches sich in Wasser trübe löst.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Bereitung. Von der vorstehenden Vorschrift ist im Grunde nichts mehr zu erwähnen als die Verpflichtung des Arbeiters, einmal das vorschriftsmässige gute Opium zu verwenden und die Extraction genau nach dem vorgeschriebenen Mengenverhältniss auszuführen, wenn das Präparat von gewissem gleichmässigen Gehalt und entsprechender Wirkung ausfallen soll. Eine völlige Erschöpfung des Opiums

durch Wasser liegt gar nicht in dem Zweck der Vorschrift, wie dies bei vielen anderen Extractbereitungen vorausgesetzt wird. Würde man das Opium zum dritten, zum vierten Male mit Wasser ausziehen, so würde man nur die Substanz des Extractes mit gleichgültigen harzigen und schleimigen Substanzen vermehren, damit aber den Gehalt an therapeutisch wirksamen Stoffen, die durch die beiden ersten Aufgüsse völlig extrahirt werden, verdünnen. Die Temperatur des aufzugiessenden Wassers und diejenige der Maceration ist die mittlere (15 — 20° C.). Wärmeres Wasser und wärmere Maceration ergeben einerseits sehr schwer zu filtrirende Extractbrühen, andererseits eine grössere Extractausbeute. Bei niedriger Temperatur während der Extraction fällt die Extractausbeute geringer aus. Die Voraussetzung, dass die Vorschrift die mittlere Temperatur gehalten wissen will, ist eine ganz richtige, denn wie die Pharmakopöe unter *Tincturae* angiebt, soll eine Maceration stets bei mittlerer Temperatur und zwar bei 15—20° stattfinden.

Ehe man zur Bereitung des Extracts schreitet, gebietet die Vorsicht, um vor Materialverlust gesichert zu bleiben, das Opium auf einen etwaigen Schleimstoffgehalt, der oft die wässrige Extraction unmöglich macht, zu prüfen. Man nehme ungefähr 1 Gm. des gepulverten Opiums, macerire unter bisweiligem Umschütteln mit der 8fachen Menge destill. Wasser bei mittlerer Temperatur und versuche nach dem Absetzenlassen, ob die Flüssigkeit durch ein genässtes Papierfilter läuft. Anderenfalls müsste man sich ein anderes Opium zur Extractbereitung verschaffen.

Die kaltbereiteten Extractbrühen enthalten besonders die Morphinsalze und weniger Narkotin. Sie dürfen daher nicht lange herumstehen und müssen bald nach der Filtration eingeengt werden. Man bringt sie im Wasserbade (wobei **nicht** mit einem **eisernen Spatel** umgerührt werden darf) bis zur derben Extractdicke, zupft die Masse in dünne Flocken, die man bei einer geringeren Wärme (circa 40° C.) gehörig austrocknet und dann zu Pulver zerreibt. Das Gewicht der Ausbeute beträgt 45—55 Proc. Der Morphingehalt derselben ist also durchschnittlich doppelt so gross als im Opium.

Da die Pharmakopöe den Morphingehalt im Opium normirt hat, so hätte sie consequenter Weise auch einen gewissen Morphingehalt im Extract fordern sollen. Enthält das Opium 10 Proc. Morphin, so würde bei einer Ausbeute von 40 Proc. das Extract 25 Proc. Morphin, bei einer Ausbeute von 55 Proc. aber nur 18,2 Proc. Morphin enthalten. Dieser vom Ungefähr der Opiumsorte abhängende Unterschied ist wahrlich für den Arzt nicht gleichgültig. Hätte man nicht die Extractausbeute aus 100 Th. Opium bis auf ein gewisses Quantum, z. B. 60 Theile, mit der genügenden Menge Milchzucker oder Dextrin verdünnen lassen können? Dann wüsste der Arzt, dass das Opiumextract mindestens $^1/_6$ seiner Masse Morphin enthält. Der Narkotingehalt ist im Extract verhältnissmässig weit geringer als im Opium.

Eigenschaften des Opiumextracts.

Das trockne Opiumextract ist hygroskopisch und backt bei sorgloser Aufbewahrung zu einer derben Masse zusammen. Dies letztere ist so leicht nicht zu fürchten, wenn die Austrocknung des Extracts nicht zu früh unterbrochen wurde. Als Vorrathsgefäss dient eine Flasche mit einem Stopfen aus Lindenholz oder Knieholz. Das Opiumextract gehört wie das Opium zu den abgesondert aufzubewahrenden Arzneistoffen.

Anwendung.

Das Opiumextract wird zu 0,005—0,01—0,03—0,06 Gm. gegeben. Im Klystir zu 0,05—0,1 Gm. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Dosis zu 0,1, die Gesammtdosis auf den Tag zu 0,4 Gm. Wenn man die entsprechenden Gaben des Opiums damit vergleicht, so kommt man zu der Ansicht, dass man

bei Aufstellung dieser Gaben über den Gehalt des Opiumextracts ohne alles Verständniss geblieben war. Bei einem so wichtigen Gegenstande hätte man wohl eine grössere Sorgfalt in der Arbeit anwenden können.

Einige Aerzte verlangen ein *Extractum Opii sine Narcotino*, *Extractum Opii denarcotinatum*. Es lässt sich dieses leicht dadurch herstellen, dass man das gut trockne Opiumextract zu einem feinen Pulver zerreibt, zweimal mit der zehnfachen Menge Aether schüttelt und eine Stunde macerirt, den Aether decanthirt und das rückständige Opiumextract wieder trocknet. Das vom Narcotin befreite Opiumextract wird in etwas schwächerer Dosis angewendet, da durch den Narcotinverlust der Morphingehalt ein grösserer geworden ist.

Extractum Pulsatillae.

Küchenschellenextract. *Extrait de pulsatille. Extrait de coquelourde. Extract of pulsatilla.*

Man bereite es aus dem frischen und blühenden Kraute der Küchenschelle wie das Tollkirschenextract.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Bereitungszeit: April und Mai. Extractausbeute 4,5 — 5 Proc. Das Pulsatillaextract gehört zu den abgesondert aufzubewahrenden Arzneimitteln.

Man giebt es zu 0,03—0,06—0,1—0,15 Gm. mehrmals täglich. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,2, die Gesammtgabe auf den Tag zu 1,0 Gm.

Extractum Quassiae.

Quassiaextract. Extractum Quassïae. *Extrait de quassia amara. Extract of quassia wood.*

Man bereite es aus dem Quassienholze wie das Campecheholzextract, nur bringe man es zur Consistenz eines dicken Extractes.

Es sei von brauner Farbe, häufig mit kleinen Krystallen durchmischt; vom Wasser werde es trübe mit brauner Farbe gelöst.

Obgleich man durch heisse Infusion und zweitägige Digestion des Quassienholzes eine grössere Extractausbeute erlangt und dies eine längst bekannte Sache ist, so hat man dennoch die Kochung vorgezogen. Auch erlangt man die möglichst grösste Extractausbeute, wenn man die S. 610 erwähnte Insuccationsmethode heranzieht. Das in ein stark grobes Pulver verwandelte Quassienholz lässt man mit Wasser angefeuchtet zwei Tage stehen, bevor man es durch heisse Infusion oder Kochung extrahirt. Kupferne Gefässe und eiserne Spatel sind bei der Bereitung zu vermeiden.

Das Quassiaextract ist etwas hygroskopisch. Es muss vor der Dispensation

umgerührt werden, indem es sich häufig in eine obenschwimmende mellagoähnliche und eine untere dichtere körnige Schicht scheidet. Wird dem Extract eine festere Consistenz gegeben und dasselbe gut gegen die Luftfeuchtigkeit bewahrt, so tritt dieser Uebelstand nicht ein. Eine körnige oder griesliche Beschaffenheit dieses Extracts ist kein Fehler. Mit der Zeit scheiden sich kleine Krystalle eines pflanzensauren Kalksalzes aus und dies besonders um so mehr, wenn die Quassia ausgekocht wurde. Bei einem süsslichen Geruche hat dieses Extract einen intensiven bitteren Geschmack. Extractausbeute 4 — 5 Proc.

Das Extract aus der Quassiarinde, welches dem Extracte aus dem Holz untergeschoben werden könnte, ist etwas weniger intensiv bitter und enthält weniger Kalksalze.

Extractum Ratanhae.

Ratanhaextract. *Extrait de ratanhia. Extract of rhatany.*

Nimm: Grob gepulverte Ratanhawurzel einen (1) Theil. Mit vier (4) Theilen gemeinem Wasser übergossen setze sie vierundzwanzig Stunden bei Seite, rühre öfter um und seihe unter Auspressen durch. Auf den Rückstand giesse drei (3) Theile gemeines Wasser, stelle wiederum vierundzwanzig Stunden bei Seite und seihe unter Auspressen durch. Die zusammengemischten Flüssigkeiten lasse man absetzen und verwandele sie klar abgegossen unter Abdampfen in einem porcellanenen Gefäss in ein trocknes Extract.

Es sei ein glänzendes, rothbraunes, in Wasser trübe lösliches Pulver.

Die vorstehende, aus der Pharmacopoea Borussica herübergenommene Vorschrift ist insofern eine gute, als sie ein in Wasser zwar trübe, aber doch völlig lösliches Extract sichert. Dennoch hätte sie einige Verbesserungen erfahren können, nämlich eine Verlängerung der Zeit der Maceration um mindestens 12 Stunden, ferner die Anwendung von destillirtem Wasser, welches sich bei Darstellung aller gerbstoffhaltigen Extracte von selbst empfiehlt, und endlich ein Coliren der decanthirten Extractbrühen.

Die Temperatur des Aufgusswassers ist die mittlere. Die Pharmakopöe pflegt überall, wo sie kaltes Wasser oder Wasser von mittlerer Temperatur genommen wissen will einfach „Wasser“ zu sagen. Früher wurde das Ratanhaextract durch Kochung bereitet. Dieses war dann nur zum Theil in Wasser löslich und nicht viel besser als das im Handel vorkommende Südamerikanische Ratanhaextract, welches bis zu 50 Proc. in Wasser unlösliche Stoffe enthält und auch durch Kochung bereitet wird.

Bei der Bereitung hat man alle metallene, besonders eiserne Geräthschaften fern zu halten, durch welche dieses gerbstoffreiche Extract nur missfarbig werden würde. Das Einengen der Extractbrühen geschieht in porcellanenen Gefässen und das Umrühren mit einem hölzernen oder porcellanenen Spatel. Das Eindampfen der Extractbrühen, welche an der Luft Bodensätze zu bilden pflegen, soll ohne Zögerung geschehen. Rationell wäre das Abdampfen im Vacuum. Auf porcellanenen Tellern wird das Extract von Pillenconsistenz in dünnen Lagen ausgebreitet und an einem lauwarmen Orte vollständig ausgetrocknet.

Die Ausbeute ist sehr verschieden, denn bekanntlich geben die Wurzeläste und die Rinde der Ratanha am meisten Extract. Durchschnittlich gewinnt man aus circa gleichen Mengen Wurzelästen und Wurzelstämmen durch kalte Infusion 11—12 Proc. (Die Kochung oder heisse Infusion liefert bis zu 18 Proc.)

Das Ratanhaextract hat im Handel einen guten Preis und unterliegt daher der Gefahr der Verfälschung. In einem Französischen Fachblatte (1866) fanden sich folgende Notizen in Betreff der Unterscheidung der gerbstoffhaltigen Extracte. Zur Untersuchung wird eine Lösung von 1 Th. Extract in 40 Th. destillirtem Wasser genommen. Diese Lösung verhält sich gegen Reagentien:

Bistorta-Extract. Die Lösung ist gelbbraun. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure bringen keine Trübung hervor, selbst nicht nach Verlauf von zwölf Stunden. Eisenchlorid bewirkt eine schwarze Färbung und nach 10 bis 15 Stunden hat sich ein Niederschlag abgelagert, während die darüber befindliche Flüssigkeit ein tintenartiges Aussehen hat.

Catechu-Extract. Die Lösung ist nicht lebhaft dunkelroth, und giebt durch Schütteln einen bleibenden Schaum. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure erzeugen sofort Trübung, doch setzt sich erst während 10—15 Stunden ein mässiger Niederschlag ab, und die überstehende Flüssigkeit wird nicht wieder ganz durchsichtig. Eisenchlorid färbt die Lösung grau, allmälig bildet sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag; die darüber befindliche Flüssigkeit erscheint fast ganz entfärbt.

Monesia-Extract. Die Lösung ist tief braun, giebt aber, wie das Catechu-Extract, durch Schütteln einen bleibenden Schaum. Die genannten Mineralsäuren trüben die Lösung sofort, und binnen einiger Stunden setzt sich ein voluminöser graubrauner Niederschlag ab; die darüber stehende Flüssigkeit hat sich gleichzeitig geklärt, ist aber schwach braun. Eisenchlorid bewirkt schwarze Färbung innerhalb einiger Stunden, und einen schwarzen Niederschlag. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bleibt tintenartig.

Ratanha-Extract. Die Lösung ist schön roth, etwas ins Braune spielend. Beim Schütteln entsteht wohl Schaum, derselbe hält sich jedoch nicht lange. Die Mineralsäuren bringen gleich Trübung hervor und es entsteht ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, der sich aber erst nach 8—12 Stunden ablagert; die überstehende Flüssigkeit ist klar und schwach roth. Eisenchlorid färbt die Lösung graubraun und nach einiger Zeit entsteht ein ähnlich gefärbter Niederschlag, welcher sich sehr langsam absetzt; die überstehende Flüssigkeit zeigt nur die gelbe Farbe des im Ueberschusse angewandten Reagens.

Tormentill-Extract. Die Lösung ist lebhaft roth, aber nicht so dunkel, als die des Ratanha-Extracts; sie schäumt beim Schütteln, der Schaum fällt aber bald. Die Mineralsäuren geben sofort keine Trübung; mit Salzsäure tritt eine solche erst nach 10 Minuten, mit Schwefelsäure erst nach 15—20 Minuten und mit Salpetersäure noch später ein. Eisenchlorid färbt die Lösung schwarz, ein Niederschlag von derselben Farbe setzt sich ab und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt schwarz.

Das Ratanhaextract ist nicht bemerkbar hygroskopisch. Seine Auflöslichkeit in Mixturen wird durch Reiben im Mörser mit wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Weingeist oder etwas Zuckersaft unterstützt.

Extractum Rhei.

Rhabarberextract. Extractum Rhēi. *Extrait de rhubarbe.*
Extract of rhubarb.

Man bereite es aus der Rhabarberwurzel wie das Wermuthextract.

Es sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

Bisher war das Rhabarberextract nur ein wässriges, entweder von Mussconsistenz oder als trocknes Extract in pulvriger Form. In dem einen Falle setzte es trotz aller Sorgfalt Schimmel an, im anderen Falle backte das Pulver zu einer festen Masse zusammen, welche nur mit grösster Mühe aus dem Standgefäss herauszulangen war. Unsere Pharmakopöe umgeht beide Uebelstände, indem sie aus dem wässrigen und schleimreichen Extract ein spirituöses macht und diesem die dickere Extractconsistenz geben lässt. Die Extractausbeute beträgt 55—58 Proc. aus klein geschnittenem Rhabarber. Die weingeistigen Extractbrühen müssen 2—3 Tage bei Seite gestanden haben, ehe man sie filtrirt. Nimmt man die Filtration sofort nach dem Auspressen vor, so erfordert sie bis zu ihrer Beendigung dreimal so viel Zeit.

Extractum Rhei compositum.

Zusammengesetztes Rhabarberextract. Extractum Rhēi compŏsitum. Extractum cathollĭcum s. panchўmagōgum.
Extrait catholique ou panchymagogue.

Nimm: Rhabarberextract drei (3) Theile, Aloëextract einen (1) Theil. Mit vier (4) Theilen destillirtem Wasser übergossen werden sie bei gelinder Wärme aufgeweicht und ihnen alsdann ein (1) Theil Jalapenseife, gelöst in vier (4) Theilen verdünntem Weingeist, zugemischt. Das Gemisch bringe durch Abdampfen zur Trockne.

Es sei ein Pulver von schwärzlichbrauner Farbe, in Wasser trübe mit braungelber Farbe löslich.

Diese aus alter Zeit herübergenommene Extractmischung, in welcher ursprünglich neben 20 und mehr anderen Substanzen Koloquinten ein Bestandtheil waren, ist neben *Extractum Colocynthidis compositum* recht überflüssig. Diesem zusammengesetzten Koloquintenextract gehören auch eigentlich die Synonyme *Extr. catholicum* (ein Extract, welches die Wirkung aller Extracte in sich vereint) und *panchymagogum* (alle Flüssigkeit abführendes Extract) an. Die abgedampfte und in der Wasserbadwärme noch weiche Masse wird zu dünnen Flocken ausgezogen und auf Porcellantellern bei einer Wärme von 25—30° C. (im Trockenschrank) vollständig ausgetrocknet und zu einem groben Pulver zerrieben. In gut verstopftem Glase hält sich dies Extract trocken. Als Abführmittel giebt man es in Pillen in Dosen zu 0,3—0,6—1,0 Gm.

Extractum Sabinae.

Sadebaumextract. Sabinaextract. Extractum Sabīnae.
Extrait de sabine. Extract of savine.

Man bereite es aus den Sadebaumspitzen wie das Wermuthextract.

Es sei grünbraun und in Wasser trübe löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Das flüchtige Oel, weniger das Harz, sind die wesentlichen heilkräftigen Bestandtheile des Sabinaextracts, nebensächlich sind eine geringe Menge Gerbstoff und Extractivstoff. Das Extract unserer Pharmakopöe wird von dem flüchtigen scharfen Oele nur unbedeutende Mengen enthalten. Die Vorschrift ist daher wenig rationell. Die Extractausbeute beträgt 20 — 23 Proc. Man giebt es zu 0,05 — 0,1 — 0,2 Gm. in Pillen. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,2, die Gesammtgabe auf den Tag zu 1,0 Gm. Dies Extract wird nur selten gebraucht.

Extractum Scillae.

Meerzwiebelextract. *Extrait de scille. Extract of squill.*

Nimm: Grob gepulverte Meerzwiebel einen (1) Theil und verdünnten Weingeist vier (4) Theile. Macerire vier Tage hindurch, dann colire und presse aus. Aus der klar abgegossenen und filtrirten Flüssigkeit bereite man ein dickes Extract.

Es sei gelblichbraun, in Wasser fast klar löslich.

Die Ausbeute beträgt 37—40 Proc. Dies Extract enthält die wirksamen Bestandtheile der Meerzwiebel und ist frei von Schleimstoffen. Es wird nur noch selten gebraucht. Früher wurde es mit heissem Wasser bereitet und zu einem trocknen Pulver gemacht, welches aber trotz der besten Aufbewahrung sehr bald feucht wurde und sich in eine Masse von Mussconsistenz verwandelte. Man giebt das Meerzwiebelextract zu 0,05—0,1—0,15 Gm. zwei- bis dreimal täglich.

Extractum Secalis cornuti.

Mutterkornextract. Ergotīnum. Extractum Secālis cornūti. Extractum haemostatĭcum (Bonjeani). *Extrait d'ergot. Extrait de seigle ergoté. Extract of ergot.*

Nimm: Grob gepulvertes Mutterkorn einen (1) Theil und destillirtes Wasser zwei (2) Theile. Macerire sechs Stunden hin-

durch, colire und presse aus. Auf den Rückstand giesse zwei (2) Theile destillirtes Wasser auf und operire wie vorher. Die colirten und zusammengemischten Flüssigkeiten verdampfe man bis zur Dicke eines etwas dünnen Syrups, alsdann mische man einen (1) Theil verdünnten Weingeist hinzu, stelle unter öfterem Durchschütteln einen Tag bei Seite, filtrire und dampfe zu einem dicken Extracte ab.

Es sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Da man bis jetzt nicht genau weiss, welcher Bestandtheil (Ergotin, Ekbolin etc.) in dem Mutterkorn die blutstillende und die wehenbefördernde Wirkung bedingt, so ist im Grunde jedes Präparat aus dem Mutterkorn kein erheblicher Gewinn für die Therapie. Unsere Pharmakopöe hat jedoch recht daran gethan, eine Vorschrift zum Ergotin zu geben, denn damit hat sie die im Handel vorkommenden verschiedenen Präparate aus dem Mutterkorn, für welche weder der Apotheker noch der Arzt eine Garantie hatte, beseitigt.

Die von der Pharmakopöe gegebene Vorschrift ist die BONJEAN'sche. Das darnach bereitete Extract enthält die Alkaloide des Mutterkorns, aber nicht die fetten und harzigen Theile (Mutterkornöl), deren toxische Wirkung von der einen Seite behauptet, von der anderen Seite verneint worden ist. Das Synonym *Ergotinum* verdiente dem mit Ergotin bezeichneten Alkaloid gegenüber das Beiwort *impurum*.

Die wässrigen Auszüge des frisch grobgepulverten Mutterkorns enthalten Bestandtheile, die schnell eine Veränderung erleiden oder eine solche auf ihre Nebenbestandtheile übertragen. Dies ist Grund genug, die Extractionen nicht nur an einem kühlen Orte und ohne Zögern vorzunehmen, die Auszüge auch bald im Dampfbade zur Syrupdicke einzuengen etc. Die Extractausbeute beträgt 14—18 Proc.

Das WIGGER'sche Ergotin, mit welchem das vorstehende Präparat nicht verwechselt werden darf, ist kaum in den Gebrauch gekommen. Es ist dasselbe ein äther-weingeistiges Extract, enthält fettes Mutterkornöl und harzige Bestandtheile, ist unlöslich in Wasser, und hat angeblich sehr giftige Eigenschaften.

Das Mutterkornextract ist kein so unschuldiges Medicament, es hätte sehr gut eine vorsichtige Aufbewahrung verdient. Man giebt es zu 0,1—0,3—0,6 Gm. drei- bis viermal täglich. Als eine starke Gabe sind 1,5 Gm. anzunehmen. Die Dosis im Clysma ist 2,5 Gm. auf 250 Flüssigkeit, in der subcutanen Injection 0,1—0,2 Gm. Die Anwendung geschieht meist bei Blutungen, selten zur Beförderung der Wehen.

Extractum Senegae.

Senegaextract. Extractum Senĕgae. *Extrait de senega. Extract of senega.*

Man bereite es aus der Senegawurzel wie das Kolomboextract Es sei ein gelbbraunes Pulver, in Wasser trübe löslich.

Die Senegawurzel wird also mittelst eines 45proc. Weingeistes extrahirt und der Auszug zu einem trockenen Extract gemacht. Bei dieser Extraction bleibt der grösste Theil der Schleimsubstanzen ungelöst, während der ganze Gehalt an Saponin (Senegin, Polygalin) in das Extract übergeht. Die Extractausbeute beträgt 22—24 Proc. Dies Extract hält sich gut trocken. Die Dosis ist 0,2—0,4—0,8 Gm. vier bis fünfmal täglich.

Extractum Stramonii.

Stechapfelkrautextract. Extractum Stramonĭi. *Extrait de stramoine. Extract of stramonium.*

Man bereite es aus den frischen Stechapfelblättern wie das Tollkirschenextract.

Es sei schwarzbraun, in Wasser fast klar löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Bereitungszeit ist Juli und Anfangs August. Die Extractausbeute beträgt 3—3,5 Proc. Man giebt es zu 0,02—0,04—0,06 vier- bis fünfmal täglich. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Dosis zu 0,1, die Gesammtdosis auf den Tag zu 0,4 Gm.

Extractum Strychni aquosum.

Wässriges Krähenaugenextract. Wässriges Strychnosextract. Wässriges Brechnussextract. Extractum Nucum vomicārum aquōsum. Extractum Nucis vomĭcae aquosum. *Extrait aqueux de noix vomique. Watery extract of nux vomica.*

Nimm: Grob gepulverten Strychnossamen einen (1) Theil. Nachdem vier (4) Theile kochendes gemeines Wasser aufgegossen sind, lasse vierundzwanzig Stunden stehen und rühre öfter um, alsdann presse aus. Auf den Rückstand giesse auf drei (3) Theile kochendes gemeines Wasser und operire wie vorher.

Die zusammengemischten, durch Absetzenlassen und Abgiessen klar gemachten Flüssigkeiten verwandele in ein trockenes Extract.

Es sei ein gelbbraunes Pulver, in Wasser mit grünlich-weisser Farbe trübe löslich.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Dieses Präparat ist aus der Preussischen Pharmakopöe in unsere Deutsche Pharmakopöe herübergenommen und weit weniger giftig als das folgende weingeistige, alkaloidreichere Extract, welches andere Pharmakopöen einfach unter den Namen *Extractum Strychni* oder *Extractum Nucis vomicae* recipirt haben. Dieser Umstand sei dem Receptar zur Beachtung empfohlen.

Die Strychnossamen werden im Wasserbade etwas scharf ausgetrocknet und dann in ein grobes Pulver verwandelt. Das käufliche grobe Strychnossamenpulver darf nicht angewendet werden. Weil die aus dem Pulver gewonnenen wässrigen Extractbrühen schwer durch die Colatorien laufen, so sollen sie nur durch Absetzenlassen und Decanthiren klar gemacht werden. Die Ausbeute an Extract beträgt 15—18 Proc. Es ist nicht hygroskopisch. Durch eine doppelt lange Digestion im Wasserbade erhält man eine weit grössere Extractausbeute, es dürfte aber der Gehalt des Extracts in einer Weise verrückt werden, welche dem Arzt die Dosirung erschwert. Bei diesem Extract, welches oft in der Kinderpraxis Anwendung findet, ist nothwendig, die Vorschrift der Pharmakopöe stricte zu befolgen. Kochend heisses Wasser ist aufzugiessen und das Gemisch 24 Stunden an einem Ort von mittlerer Temperatur stehen zu lassen. Dass die Vorschrift hierzu noch gemeines Wasser vorschreibt, ist vorläufig das Tadelnswürdige.

Dies wässrige Extract wird stets dann dispensirt, wenn der Arzt nur *Extract. Strychni* oder *Extract. Nucis vomic.* vorgeschrieben haben sollte. Es enthält 1,5—2 Proc. Strychnin und fast eben so viel andere Strychnosalkaloide. Man giebt es Erwachsenen zu 0,05—0,1—0,15 Gm., Kindern von 2—4 Jahren $^1/_{10}$ dieser Mengen, zwei- bis viermal täglich. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,2, die Gesammtdosis auf den Tag zu 0,6 Gm.

Extractum Strychni spirituosum.

Weingeistiges Krähenaugenextract. Weingeistiges Brechnussextract. Weingeistiges Strychnosextract. Extractum Nucum vomicārum spirituōsum. Extractum Nucis vomĭcae. *Extrait de noix vomique. Extract of nux vomica.*

Nimm: Grob gepulverten Strychnossamen zwei (2) Theile. Mit vier (4) Theilen verdünntem Weingeist übergossen digerire unter bisweiligem Umrühren vierundzwanzig Stunden und, nachdem die Flüssigkeit klar abgegossen ist, presse aus. Auf den Rückstand giesse nochmals drei (3) Theile verdünnten Weingeist auf und operire wie vorher.

Die zusammengemischten und filtrirten Tinkturen werden durch Abdampfen in ein trockenes Extract verwandelt.

Es sei ein braunes, in Wasser trübe lösliches, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Man bewahre es vorsichtig auf.

Dieses von den ausländischen Pharmakopöen unter dem einfachen Namen *Extractum Strychni* oder *Extractum Nucis vomicae* recipirte Extract enthält circa dreimal mehr der giftigen Strychnosalkaloide als das im vorhergehenden Kapitel aufgeführte wässrige Extract.

Früher bereitete man dieses Extract mittelst 90proc. Weingeistes, welcher auch das butterartige Fett aus dem Strychnossamen löst. Wurde nun die weingeistige Extractbrühe, nachdem der Weingeist zu 3/4 durch Destillation abgezogen war, im Wasserbade weiter eingeengt, so schieden sich mit der Abdunstung des Weingeistes das fette Oel und theilweise auch harzige Stoffe von den extractiven, die Masse nahm eine ungleichmässige Beschaffenheit an und liess sich auch, so lange sie warm war, durch Umrühren nicht vereinigen. Setzte man die Austrocknung fort und liess erkalten, so konnte man allerdings durch Zerreiben der Masse zu Pulver eine Mischung der getrennten Extractbestandtheile erzielen, es war aber dieses Pulver sehr hygroskopisch und trotz sorgsamer Verwahrung backte es in den Aufbewahrungsgefässen zusammen. Man erhielt 6—7 Proc. Extractausbeute mit 6—7 Proc. Strychningehalt. Jene Uebelstände wurden von Hager nachgewiesen und nahm wirklich die *Ph. Bor. ed. VII* Notiz davon, indem sie in Stelle des 90proc. einen 68proc. Weingeist verwenden liess. Diese Vorschrift hat auch unsere Pharmakopöe acceptirt. Gut wäre es gewesen, wäre das Maass der Digestionswärme präcisirt worden, denn bei niedriger Digestionswärme gewinnt man eine geringere, bei höherer eine grössere Extractausbeute, beide Quantitäten enthalten aber fast das gleiche Quantum an Strychnosalkaloiden. Die Verfasser jener Vorschrift haben vermuthlich eine Digestionswärme von 50—60° als die allgemein gebräuchliche von selbst verstehend im Sinne gehabt. Unsere Pharmakopöe normirt unter *Tincturae* die Digestionswärme zu 35—40° C., also um vieles niedriger. Ob dies letztere Wärmemaass anzuwenden sei, muss der Entscheidung des Laboranten überlassen bleiben. Dass die Auszüge nicht nur nach dem völligen Erkalten, sondern auch nach einigem Stehenlassen filtrirt werden sollen, dürfte man als ordnungsgemäss annehmen können. Das Extract in Pulverform beträgt 7—9 Proc. der Strychnossamen und enthält 5—6 Proc. Strychnin und fast eben so viel von den anderen Strychnosalkaloïden. Es ist wenig hygroskopisch.

Dieses Extract wird nur dispensirt, wenn der Arzt *Extractum Strychni spirituosum* vorschreibt, unter *Extractum Strychni* ist das wässrige Extract zu verstehen. Man giebt es zu 0,015—0,03—0,05 Gm. zwei- bis dreimal täglich. Die Pharmakopöe normirt die stärkste Gabe zu 0,05, die Gesammtdosis auf den Tag zu 0,15 Gm.

Extractum Taraxaci.

Löwenzahnextract. Extractum Taraxăci. *Extrait de pissenlit. Extract of dandelion.*

Man bereite es aus der ganzen blühenden und getrockneten Löwenzahnpflanze wie das Kardobenediktenextract.

Es sei braun, in Wasser fast klar löslich.

Die Extractausbeute beträgt 20—30 Proc. Da die Wurzel des im Herbst eingesammelten Löwenzahns reicher an Zucker ist, so gewinnt man daraus auch die grössere Menge Extract. Dieses enthält viel Salze, darunter Kalklactat, welche sich nach längerer Aufbewahrung krystallinisch abscheiden.

Das Extract wird aus der getrockneten Pflanze bereitet, obgleich die Pharmakopöe *Radix Taraxaci cum herba* und zwar als *recens* mit dem Nachsatz: *Ad extractum parandum adhibeatur* aufgenommen hat.

Extractum Trifolii fibrini.

Fieberkleeextract. Extractum Trifolĭi fibrīni. *Extrait de trèfle d'eau.*

Man bereite es aus den Fieberkleeblättern wie das Kardobenediktenextract.

Es sei schwarzbraun und werde vom Wasser klar gelöst.

Die Extractausbeute beträgt 25—33 Proc. Die geringere Menge erhält man, wenn das Wasser, welches man auf die Fieberkleeblätter aufgiesst, 100° C. Wärme hat, und man die Extractbrühen 1—2 Tage absetzen lässt. Die grössere Extractmenge erfolgt bei Aufguss von 70—80° heissem Wasser und wenn die Extractbrühen ohne Sedimentation eingedickt werden.

Extractum Valerianae.

Baldrianextract. Extractum Valeriānae. *Extrait de valériane Extract of valerian.*

Man bereite aus der Baldrianwurzel ein dickes Extract wie das Pomeranzenschalenextract.

Es sei schwarzbraun und werde vom Wasser trübe gelöst.

Die Extractausbeute beträgt circa 20 Proc. Der durch Destillation im Dunstsammler aus der Extractbrühe gewonnene Weingeist findet zur Darstellung der Baldriantinctur passende Verwendung. Von der Destillation in der gewöhnlichen Destillirblase ist abzurathen, einerseits ist die völlige Reinigung des Kühlgefässes vom Baldriangeruch schwierig, andererseits würde das Extract den grössten Theil seiner flüchtigen und wirksamen Bestandtheile einbüssen.

Faba Calabarica.

Kalabarbohne. Ordealbohne. Eseresamen. Faba Calabarica. Semen Physostigmătis. *Fève de Calabar. Ordeal-bean. Chopnut. Calabar-bean.*

Physostigma venenosum BALFOUR.

Ovale oder längliche, mehr oder weniger nierenförmige, etwas flach gedrückte, ungefähr vier Centimeter lange, zwei Centimeter breite und elf Millimeter dicke Samen; mit einer braunen, schwach glänzenden, körnig-runzligen Samenhaut bekleidet, welche zwei länglich runde, weissliche, zerbrechliche Samenlappen einschliesst; mit einem auf der einen Seite convexen, auf der anderen Seite mehr oder weniger buchtig-gebogenen und mit einem tief gefurchten Nabel versehenen Rande.

Sie werde vorsichtig aufbewahrt.

Physostigma venenosum BALFOUR.
Fam. **Papilionaceae;** Subordo **Euphaseoleae.**
Sexualsystem **Diadelphia Decandria.**

Geschichtliches.

Um das Jahr 1860 entdeckte Dr. ARGYL ROBERTSON in den unter dem Namen Ordeal-bean of Calabar bekannten Samen einer im heissen westlichen Afrika heimischen Leguminose, welchen Samen die Eingeborenen zu Gottesurtheilen gebrauchen, ein Mittel, die Pupille zu verengern. BALFOUR nannte die Mutterpflanze *Physostĭgma venenōsum.* LOPES lieferte die ersten Abbildungen dieser Pflanze und NICOLAUS TEICH gab in seiner Inauguralschrift: „Chemische Untersuchung der Calabarbohne mit besonderer Berücksichtigung des in derselben enthaltenen Alkaloids" eine in jeder Beziehung vortreffliche Abhandlung.

Naturgeschichte der Mutterpflanze.

Die bisher über England zu uns kommende Calabarbohne wird von einem im Königreich Dahomeh an der Küste von Ober-Guinea (westlich vom Niger, zwischen dem 4—8° N. Br. und 6—12° O. L.) namentlich an dem Flusse Calbary heimischen mehrjährigen, von rechts nach links sich hinaufwindenden Halbstrauch, dem *Physostigma* *) *venenosum* BALFOUR gewonnen. Diese Kletterpflanze hat einen holzigen cylindrischen Stamm, welcher beim Einschnitt eine klare, zusammenziehend schmeckende, röthlich gefärbte, beim Eintrocknen an der Luft eine dunkelbraune Farbe annehmende Flüssigkeit ausfliessen lässt. Der Stamm der Pflanze soll bei einer Höhe von 15 Met. nur etwa 5 Ctm. im Durchmesser halten. Die Wurzel ist faserig und mit zahlreichen weissen saftigen und warzenförmigen Verdickungen versehen. Die Blätter sind unpaarig gefiedert, von zugespitzt ovaler Form, dreizählig. Ihr Mittelnerv ist stark markirt, die seitlichen Nerven erheben sich in netzförmiger Anordnung weit schwächer über die Fläche des Blattes; an ihrem Grunde befinden sich zwei kleine Nebenblättchen von dreieckiger Form. Der Blüthenstand der Pflanze bildet eine

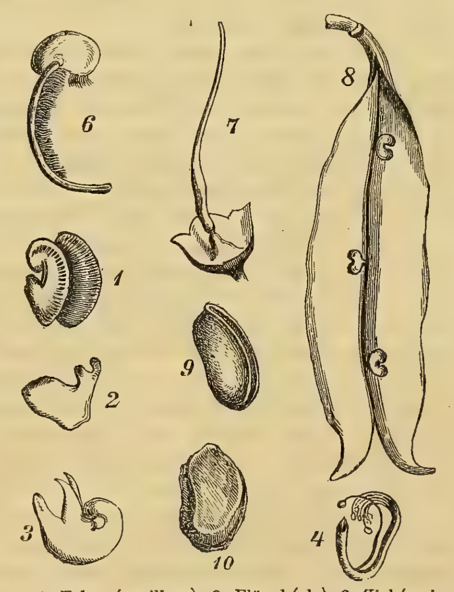
---

*) φύσα *(physa)* Blase, στίγμα *(stigma)* Narbe.



Ein Zweig des Physostigma venenosum mit Blatt, Blüthentraube nebst einer jungen Hülse. 1/4 Lin. Grösse.

hängende Traube, deren Spindel knollenartige Verdickungen trägt, aus welchen Blüthenstielchen von 6—7 Mm. Länge hervortreten. Die Blüthe ist 2,5—3 Ctm. lang und 5 Ctm. breit. Der Kelch ist glockenförmig, 4zähnig, erscheint aber durch einen Einschnitt in den oberen Zahn in fünf Blättchen getheilt. Die blassrothe oder purpurfarbige, mit sehr schönen blassgelben Streifen versehene Blumenkrone ist schmetterlingsförmig; die Fahne, welche vermöge ihrer Breite die übrigen Theile der Blüthe bis zur völligen Entfaltung derselben bedeckt, zurückgebogen, 2lappig, an der Basis verengert und beiderseits am Rande geöhrt; die beiden Flügel sind ebenfalls breit, intensiver gefärbt als die übrigen Blüthentheile, verkehrt eiförmig und neigen sich frei über dem an Länge der Fahne gleichkommenden Schiffchen zusammen; letzteres ist geschnäbelt und oben schneckenförmig zusammengedreht, so dass es 2/3 bis 3/4 der Peripherie eines Kreises beschreibt. Die Staubgefässe, an Zahl 10, sind diadelphisch, fast 4 Ctm. lang. Die Staubbeutel springen der Länge nach auf. Der Fruchtknoten ist fast sitzend, an der Basis von einer kurzen Scheide umgeben, 2—3eiig. Der Griffel ist 1,3 Ctm. lang, mit dem Schiffchen spiralig zusammengedreht. Die Narbe zeigt einen sackförmigen Anhang. Dieses eigenthümliche, übergebogene, halbmondförmige, blasen- oder kappenartige Anhängsel der Narbe, so wie der lange ausgehöhlte Nabelstreif des Samens characterisirt am meisten die Gattung *Physostigma* und unterscheidet sie von der nahe verwandten Gattung *Phaseŏlus*. Die Hülse ist in unreifem Zustande von grüner Farbe, bei völliger Reife dunkelbraun, schmal, elliptisch-oblong, mehr oder weniger höckrig und wulstig, springt der Länge nach 2klappig auf und enthält bei einer Länge von etwa 18 Ctm. doch



1. Fahne (vexillum). 2. Flügel (ala). 3. Kiel (carina). 4. Zweibrüdrige Staubgefässe. 6. Der obere Theil des Stempels, mit kappenförmiger Narbe und einreihiger Behaarung. 7. Der Kelch mit der jungen unreifen Hülse. 8. Die junge unreife Hülse mit drei Sameneichen. 9. und 10. reife Samen (1/3 – 1/2 Lin. Grösse).

nur 2—3 in ein weissliches lockeres Zellgewebe eingebettete Samenkörner, welche ähnlich denen der meisten tropischen Pflanzen während des ganzen Jahres reifen und in der Regenzeit (Juli—October) gesammelt werden.

Beschreibung der Calabarbohnen.

Die Pharmakopöe giebt eine etwas mangelhafte Beschreibung des Samens, es dürfte daher die von TEICH gegebene dem Leser nicht unwillkommen sein.

Die Samen haben eine länglich plattrunde, von der Mitte nach oben etwas mehr als nach unten verschmälerte, schwach nierenförmig gekrümmte, selten eine dreieckige Gestalt. Sie sind durchschnittlich etwa 2,5—3 Ctm. lang, gegen 2 Ctm. breit und etwa 0,8—1,2 Ctm. dick. An jedem Samen lassen sich zwei Ränder unterscheiden, ein kürzerer geradliniger, selten etwas ausgebuchteter, und ein längerer bogenförmiger. Letzterer zeichnet sich durch einen der ganzen Länge nach verlaufenden Hilus aus, welcher sich als eine etwa 2 Mm. breite, parallelwandige und an seinen Enden abgerundete, schwarz gefärbte Vertiefung darstellt. In der Mitte dieses langfurchigen, ringsum mit einem sehr hervorstehenden, abgerundeten und schön dunkelroth gefärbten Rande versehenen Hilus erkennt man überdies eine weniger bedeutende Erhöhung, welche eine Raphe einschliesst. Der oben in einem Häubchen sich endigende Nabel des Samens ist deutlich wahrnehmbar und mit einem kleinen Loch versehen, welches mit dem Inneren der Bohne communicirt. Diese Placentargegend des Samens ist an dem Samenträger mittelst eines Bändchens befestigt.

Das absolute Gewicht eines Samens beträgt (im Mittel von 100 Stück) 4,1 Gm.; einzelne der grössten wiegen 7,4 Gm., die kleinsten nur etwa 2,5 Gm. Das specifische Gewicht ist 0,946; nur sehr wenige Samen, namentlich die stark abgeplatteten unter ihnen, schwimmen nicht auf dem Wasser, wohl nur vermöge ihres geringeren Volumens.

Eine sehr harte, holzige, leicht zerbrechliche, schwer jedoch zu pulvernde Schale, welche sich, durch Abwaschen von dem sie meist incrustirenden Schmutze befreit, sehr runzlig, nur schwach glänzend und von dunkel-chokoladenbrauner Farbe zeigt, umschliesst einen milchweissen, bei längerer Zeit gelegenem Samen einen gelblich-weissen, harten, doch wie bei den gewöhnlichen Gartenbohnen leicht zu pulvernden und mehligen Kern. Eine Trennung des Coriums vom Kern ist, wenn man nicht etwa die zerstampfte Bohne längere Zeit in Wasser weichen will, mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da an dem Kern in der Regel hie und da Spuren einer bläulich-grauen Haut (die Testa der Schale) haften bleiben. Bei längere Zeit gelagerten Samen ist die Trennung der Schale vom Kern nicht schwierig. Auf einem Durchschnitt erscheint der Samen mindestens zum dritten Theil seiner ganzen Breite hohl, wodurch seine beiden concav-convexen Cotyledonen von einander bis auf die Ränder fast völlig getrennt erscheinen; bei der Mehrzahl der Bohnen treten die Samenlappen der Innenfläche des Hilus bis auf einen Millimeter aus einander. Während die Schale an dem gerådlinigen Rande der Bohne äusserst dünn ist, wird sie in der Gegend des Hilus bis 1,5 Mm. dick.

Der Geruch der Calabarbohne, welcher bei gelindem Erwärmen deutlicher hervortritt, hat nichts Characteristisches und erinnert an den der gewöhnlichen Gartenbohne; der Geschmack der Cotyledonen ist keineswegs scharf, kratzend oder bitter, sondern ziemlich indifferent, den Bohnen oder Erbsen ähnlich fade, was um so eigenthümlicher erscheint, als giftige Bestandtheile enthaltende Samen u. s. w. durchweg einen bitteren Geschmack besitzen. Kaltes Wasser übt selbst bei Monate langer Einwirkung durchaus keinen merklichen Einfluss auf die ganzen Bohnen aus.

Das Gewicht der holzig dunkelbraunen Schalen der Samen beträgt circa 28 Proc., das der weissen Kerne (der Cotyledonen) 72 Proc.

Bestandtheile der Calabarbohnen.

Der Gehalt der Kerne an fettem flüssigem, durch Aether extrahirbarem Oel beträgt etwas über ½ Proc. Durch 93 proc. Weingeist wurden aus den Kernen 2,5 Proc. fester Stoffe, bestehend aus einer zum grössten Theil in Weingeist löslichen Proteïnsubstanz (Gliadin), Gummi und einem an eine organische Säure gebundenen Alkaloid, Eserin. Physostigmin ($C^{30}H^{21}N^{3}O^{4}$ oder $C_{15}H_{21}N_{3}O_{2}$), ausgezogen. Die mit Weingeist erschöpften Kerne gaben an kaltes Wasser ferner 12 Proc. Substanz ab, bestehend aus in Wasser löslichem Albumin, caseïnartigem Proteïnkörper und einer stickstofffreien organischen Substanz (Gummi). Ferner ergaben sich durch Behandeln des Restes der Kerne circa 48,5 Proc. Stärkemehl. Den Gehalt der Kerne an Eiweissstoffen berechnet TEICH zu 23,3 Proc. Die Schalen enthielten keine organische Base und sind völlig wirkungslos. Sie enthalten circa 9 Proc., die Kerne 9,5 Proc. Feuchtigkeit. Die Aschenbestandtheile der bei 110° C. getrockneten Samen ergeben fast 3 Proc.

Abscheidung des Alkaloids der Calabarbohnen.

Bezüglich der Abscheidung des Alkaloids, des Physostigmins, prüfte TEICH das VÉE'sche Verfahren, verwirft es aber, weil die Behandlung des sauren Auszuges mit Kalibicarbonat die Zersetzung des zu isolirenden Alkaloids begünstigt, auch konnte er die von VÉE angegebene Krystallisationsfähigkeit des Alkaloids nicht bestätigt finden. Er versuchte dann ein von JOBST und HESSE angegebenes Verfahren der Alkaloidabsonderung, jedoch modificirt und zwar unter Vermeidung der Umstände, welche eine theilweise Zersetzung des Alkaloids begünstigen.

500 Gm. der Cotyledonen wurden zunächst fein gepulvert und das milchweisse Pulver mit dem dreifachen Gewicht 95 proc. Weingeist übergossen. Nach dreitägiger Digestion wurde die Masse ausgepresst und der Pressrückstand nochmals in gleicher Weise mit dem dreifachen Gewicht 95 proc. Weingeist behandelt.

Die erhaltenen gelbbraunen weingeistigen Flüssigkeiten wurden zusammengegossen, filtrirt und der klare Auszug im Vacuum eingeengt. Der gelbbraune dickliche Rückstand wurde nun mit seinem gleichen Gewicht Wasser versetzt und bis zur Verflüchtigung des Weingeistes im Wasserbade erwärmt. Beim Erwärmen schied die Flüssigkeit an der Oberfläche eine braunschwarze, ölig-harzige Masse aus, während die darunter befindliche wässrige Lösung des Extracts ihre gelbe Farbe beibehielt. Erkaltet durch ein angefeuchtetes Filtrum von der ölig-harzigen Masse getrennt, wurde die neutrale Extractlösung mit essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschuss versetzt, von dem gelbbraunen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas von dem überschüssigen Bleisalz befreit. Die gelb gefärbte, vollkommen klare Flüssigkeit von schwach saurer Reaction wurde hierauf in dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der erhaltene gelbbraune amorphe Rückstand mit absolutem Weingeist behandelt, worin sich das essigsaure Alkaloid unter Zurücklassung geringer Mengen einer bräunlichen, klebrigen Masse (Gummi) löste. Die weingeistige Lösung des Acetats trocknete unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zu einer gelbbraunen Masse ein. Dieselbe wurde nun zunächst in wenig Wasser gelöst, mit gebrannter Magnesia bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, hierauf mit Aether übergossen, gut umgeschüttelt stehen gelassen, bis der Aether sich vollkommen klar abgesetzt hatte. Der Aether wurde nun mit einer Pipette abgehoben und der Kolbeninhalt nochmals mit Aether übergossen, gut umgeschüttelt und nach dem Absetzen des letzteren

wieder abgehoben. Diese Behandlungsweise wurde so lange wiederholt, als der von der wässrigen Flüssigkeit mit einer Pipette abgehobene Aether sich alkalisch erwies.

Die gelben ätherischen Flüssigkeiten wurden nun zusammengegossen und mit salzsäurehaltigem Wasser so lange geschüttelt, bis der aufschwimmende, nun farblose Aether nicht mehr alkalisch reagirte. Der auf der blauen, salzsauren Alkaloidlösung aufschwimmende Aether wurde von der Salzlösung durch einen Scheidetrichter getrennt und letztere unter einer Luftpumpe über conc. Schwefelsäure hingestellt. Das salzsaure Salz bildete nach dem Eintrocknen eine dunkelblaue Substanz, in welcher unter dem Mikroskop Krystallnadeln neben einer amorphen, dunkelblau gefärbten Masse sichtbar waren.

Die blaue Krystallmasse wurde zunächst in wenig Wasser gelöst, mit farblosem Benzol übergossen und hierauf mit so viel gebrannter Magnesia versetzt, als zu schwach alkalischer Reaction erforderlich war, gut umgeschüttelt und stehen gelassen, wobei die Flüssigkeit sich in zwei Schichten theilte, in eine schwach gelblich gefärbte, das Alkaloid in Benzol aufgelöst enthaltende, und eine gelbe, trübe, wässrige Flüssigkeit. Die obere Schicht wurde abgehoben und auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Alkaloid blieb in Form farbloser, schwach gelblicher Tropfen zurück, die, über conc. Schwefelsäure unter einer Glasglocke getrocknet, zu einer gelblichen, amorphen Masse eintrockneten. Teich löste diese Masse nochmals in salzsäurehaltigem Wasser, behandelte die Lösung mit Magnesia und Benzol und erhielt auf diese Weise eine vollkommen farblose Lösung des Alkaloids in Benzol, nach dessen Verdunstung die rückständige Masse, auf dem Uhrglase in dünnen Schichten ausgebreitet und in den Exsiccator gebracht, zu farblosen, leicht absplitternden Blättchen eintrocknete. An trockener Luft erhalten sich die Blättchen längere Zeit ohne eine Veränderung zu erleiden; feuchter Luft dagegen ausgesetzt, fliessen sie bald zu einer schwach röthlichen, nach einiger Zeit dunkelroth gefärbten Masse zusammen. Auf einer Porcellanschale gelinde erwärmt, verwandeln sich diese Blättchen in eine röthliche, zähe, syrupartige Flüssigkeit, welche bei einer Steigerung der Temperatur allmälig dünnflüssiger wird und endlich bei 100° C. dunkelrothe Färbung annimmt. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich das Alkaloid und verbrennt ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

In kaltem Wasser löst sich das Physostigmin nur in sehr geringer Menge, doch reicht diese hin, der Flüssigkeit alkalische Reaction zu verleihen; die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft allmälig roth und hat dann ihre alkalische Reaction eingebüsst. Ungleich rascher tritt beides beim Kochen der Lösung ein. In Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst sich das Alkaloid sehr leicht; Weingeist namentlich nimmt das auch schon theilweise veränderte, röthlich gefärbte Alkaloid auf. Mit conc. Lösungen kaustischer Alkalien giebt das Physostigmin eine dunkel-kirschrothe Flüssigkeit, welche jedoch schon binnen weniger Minuten gelb gefärbt erscheint und sodann beim Schütteln mit Aether an denselben keine Base mehr abgiebt. Verdünnten Lösungen der ätzenden Alkalien zugesetzt, färbt das Physostigmin die Flüssigkeit erst nach Verlauf einiger Zeit roth, welche Färbung je nach der Concentration allmälig in Orange, endlich in gelb übergeht. Gelindes Erwärmen der roth gefärbten Flüssigkeit befördert die Gelbfärbung. Diese Farbenveränderung physostigminhaltiger Flüssigkeiten auf Zusatz kaustischer Alkalien, auf welche schon J. Edwards in Liverpool bei der chemischen Untersuchung des Mageninhalts eines durch den Genuss der Calabarbohnen verstorbenen Knaben aufmerksam gemacht hat, bietet für den Nachweis des Physostigmins zu forensischen Zwecken eine eben so einfache wie charakteristische Reaction, deren Empfindlichkeit über-

dies so gross ist, dass selbst Mengen von $^1/_{100000}$ Grm. des Alkaloids mit Leichtigkeit nachgewiesen werden können. Ganz analoge Reactionserscheinungen bieten die kohlensauren und doppeltkohlensauren Alkalien dar, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Roth- und Gelbfärbung erst nach längerer Zeit eintritt.

Die durch das Physostigmin bewirkte Rothfärbung alkalischer Lösungen verbreitet sich stets von der Oberfläche aus durch die ganze Flüssigkeit und wird wesentlich durch anhaltendes starkes Schütteln befördert. Es liegt somit nahe, die Farbenveränderung dem Einflusse der atmosphärischen Luft resp. dem Sauerstoff zuzuschreiben.

Anwendung der Calabarbohnen.

Die Calabarbohnen finden in Substanz keine Anwendung und wurde bisher nur das daraus bereitete Extract der Beachtung werth gehalten. Da diese Extracte und auch das von unserer Pharmakopöe aufgenommene die Resultate schlechter Zubereitungen sind, so empfiehlt sich mit Recht die directe Anwendung der Calabarbohne, welche von der wirkungslosen Schale befreit ist. Die Samenlappen lassen sich leicht in ein mittelfeines Pulver verwandeln, jedoch dürfte dieses Pulver nicht vorräthig gehalten, sondern jedesmal zur Dispensation bereitet werden. Man gebe es zu 0,05—0,1—0,2 Gm. drei- bis fünfmal täglich bei Neuralgien, Epilepsie, Starrkrampf, Säuferwahnsinn, Bronchialkatarrh, Rothlauf in Pillen oder Pulver. Als stärkste Gabe wären 0,3 Gm. anzunehmen.

Farina Hordei praeparata.

Präparirtes Gerstenmehl. Farīna Hordĕi praeparāta.

Gerstenmehl gebe man in ein cylindrisches zinnernes Gefäss unter Zusammendrücken, so dass zwei Drittel des Gefässes gefüllt sind. Alsdann stelle man das geschlossene Gefäss dreissig Stunden hindurch in das Dampfbad. Nach dem Erkalten und nach Beseitigung der obersten mehligen Schicht verwandle man die übrige röthlich-gelbliche Masse in ein Pulver und bewahre sie an einem trockenen Orte auf.

Dies Präparat ist dem Extract aus Gerstenmalz gegenüber recht überflüssig, wird von den Aerzten auch nicht mehr beachtet, jedoch hin und wieder vom Publikum im Handverkauf gefordert.

Das Gerstenmehl wird aus der Gerste, den Früchten der bei uns viel cultivirten gemeinen und sechszeiligen Gerste (Hordĕum vulgāre und Hordeum hexastĭchon Linn.) dargestellt. Es enthält ungefähr in 100 Theilen 60 Stärkemehl, 5 Gummi (Dextrin), 3 Zucker, 12 Kleber, 0,25 Eiweiss, 0,2 fettes Oel, 20 Kieselsäure, phosphors. Kalkerde etc. Durch die Einwirkung einer Wärme von der Höhe des Wasserkochpunktes wird das Stärkemehl theils in in Wasser lösliche Stärke, theils in Stärkegummi, Dextrin, umgewandelt. Dadurch wird dieses Mehl verdaulicher und deshalb als ein Nahrungsmittel für Brustleidende und Reconvalescenten angewendet. Der kürzeste Weg zur Darstellung des präparirten Gerstenmehls ist der, einen steinzeugnen Topf mit dem Gerstenmehl unter Zusammendrücken zu $^2/_3$ anzufüllen, mit einem Pappdeckel, den man aufklebt, zu versehen und nun den Topf 15 bis 20 Stunden in einen Backofen zu stellen.

Sollte das Mehl nach dieser Zeit nicht die gehörige Farbe haben, so wird es aufs Neue mehrere Stunden in den Ofen gestellt. Der Standort in dem Ofen muss von der Art sein, dass ein Anbrennen oder Rösten nicht stattfinden kann. Das veränderte Mehl wird dann zerrieben und durch ein Sieb geschlagen. Am besten hält es sich in einer Büchse aus Weissblech an einem trocknen Orte. Wird es feucht, so verdirbt es sehr bald.

Es ist ein mehliges, gelbröthliches oder röthliches Pulver, von süsslichem, sehr schleimigem Geschmack und von gerstenartigem Geruche nach frischem Brot.

Fel Tauri depuratum siccum.

Trockne gereinigte Ochsengalle. Fel Tauri depurātum. *Extrait de fiel de boeuf. Purified ox bile.*

Nimm: Frische Ochsengalle und Weingeist, von jedem gleiche Theile. Man mische sie gehörig durcheinander; durchmischt und einige Zeit bei Seite gestellt, filtrire man sie; hierauf sondere man den Weingeist von der Flüssigkeit durch Destillation im Wasserbade.

Dem Rückstande setze man unter häufigem Umschütteln so viel feuchte thierische Kohle, welche vorher durch Salzsäure gereinigt worden ist, nach und nach hinzu, bis sich eine der Flüssigkeit entnommene und filtrirte geringe Menge von nur schwach gelber Farbe erweist, alsdann filtrire man und mache die Flüssigkeit zu einem trocknen Extract.

Es sei ein gelblich-weisses, mit gleicher Farbe in Wasser und Weingeist klar lösliches, leicht feucht werdendes Pulver, welches geglüht nur einen sehr geringen Rückstand von alkalischer Reaction hinterlasse.

Hundert Theile der frischen Ochsengalle geben fast sieben Theile trockne gereinigte Ochsengalle aus.

Man bewahre sie in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Ueber Ochsengalle im Allgemeinen.

Die Galle des Rindes ist eine in einem häutigen Beutel angesammelte braungelbe oder grünliche, schleimig-dickliche, mit Wasser geschüttelt seifenartig schäumende, widrig bittere, schwach alkalische oder neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, welche in der Leber aus dem venösen Blute der Pfortader abgeschieden wird. Sie wird während der Verdauung in den Verdauungsapparat übergeführt und dient hier zur theilweisen Abstumpfung der Säuren, verhindert in gewissem Grade die faulige Zersetzung der Darmcontenta und unterstützt die Lösung und Resorption der Fettstoffe. Das spec. Gew. der Galle variirt zwischen 1,018—1,026.

Die Rindsgalle besteht aus 8—12 Proc. festen Stoffen und Wasser. Die festen Stoffe bestehen aus ungefähr 70 Proc. taurocholsaurem und glykocholsaurem (oder gallensaurem) Natron, ferner aus Cholin (einer organischen Base), Harnstoff, Cholesterin, Gallenschleim, Gallenfarb-

stoffen, Fetten und mehreren verschiedenen Salzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsauren und kohlensauren Salzen der Kalkerde, der Magnesia, auch wohl Spuren Eisenoxyd. Die Formel der Glykocholsäure ist $C^{52}H^{42}NO^{11}, HO$; die der Taurocholsäure $C^{52}H^{45}NO^{14}S^{2}$. Weingeist fällt aus der Galle den Gallenschleim, Aether löst die Fette, mit Kohle entfernt man die Farbstoffe.

Die Rindsgalle wird beim Fleischer bestellt und noch frisch aus dem geschlachteten Thiere genommen zu dem vorliegenden Präparate sofort verwendet. Ein eintägiges Stehen genügt, sie zur fauligen Gährung zu disponiren.

Ueber den Heilwerth der Galle sind die Aerzte verschiedener Ansicht. Allgemein glaubt man, dass sie die Peptonbildung verhindere und die auflösende Kraft des Magensaftes aufhebe, sie also keine Stärkung der Verdauung herbeiführe. Mit dem Magensaft in Berührung unterliegt sie sofort der Zersetzung und es gehen daraus Umbildungen hervor, die normaler Weise nur in dem tiefer liegenden Verdauungsapparat (Zwölffingerdarm) vor sich gehen sollen.

Darstellung der trocknen Ochsengalle.

Wie schon erwähnt ist, fällt der Weingeist aus der Galle den Schleim, und die Kohle schlägt die Gallenfarbstoffe auf sich nieder. Obiges Präparat enthält daher besonders taurocholsaures und glykocholsaures Natron und einen Theil der übrigen Salze der Galle. Diese wird stets nur frisch dem geschlachteten Rinde entnommen, in einer Flasche mit einem gleichen Gewichte (nicht Volum) Weingeist einige Male kräftig durchschüttelt. Man lässt 1—2 Tage absetzen und filtrirt die klare grünliche Flüssigkeit von dem gelben Bodensatze. Den Weingeist destillirt man in einer Retorte und nicht in metallenen Gefässen ab. Da sich die Galle wie eine alkalische Flüssigkeit verhält, so ist sie gegen Kupfer und Zinn nicht indifferent. Sobald die Flüssigkeit in der Retorte grosse Schaumblasen wirft, muss man die Destillation unterbrechen. Am bequemsten und wenig umständlich lässt sich das Abdestilliren im Dunstsammler (vergl. S. 617) ausführen. In diesem Falle lässt sich der ganze Weingeist abdestilliren. Dieser hat aber einen Gallengeruch und einen dem letzteren entsprechenden Geschmack, ist also nicht als ein reiner zu verbrauchen. Die rückständige Flüssigkeit wird nun in eine Flasche gegossen und mit gepulverter Knochenkohle, die man vorher mit überschüssiger verdünnter Salzsäure macerirt und mit Wasser gut ausgewaschen hat, versetzt und einige Male sanft durchschüttelt. Die Vorschrift giebt feuchte Knochenkohle an, weil die Entfärbung damit leichter von Statten geht. Auf 1000 Gm. oder 2 Zollpfd. in Arbeit genommener Galle wird man 100 Gm. zu reinigender oder 90 Gm. bereits gereinigter trockner Knochenkohle nöthig haben. Sobald eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit wenig gelblich erscheint, wird durch ein an den oberen Rändern genässtes Filter gegossen, das Filter mit etwas Wasser nachgewaschen, das Filtrat in eine porcellanene Schale gegeben, im Dampfbade unter Umrühren zur dickeren Extractdicke gebracht, und dann auf flache Porcellanteller in dünnerer Schicht ausgebreitet im Trockenschrank vor Staub geschützt völlig trocken gemacht. Die trockene Masse zerreibt man in einem erwärmten Porcellanmörser, bringt sie nochmals in den Trockenschrank zurück, um sie hier vollständig auszutrocknen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 6½ Proc.

Aufbewahrung.

Die auf diese Weise dargestellte trockne Ochsengalle zieht Feuchtigkeit an. Man giebt sie daher völlig trocken und noch warm in kleine Zehngrammfläschchen, welche man mit Korken dicht verschliesst und mit Pergamentpapier tectirt. Backt sie trotzdem zusammen, so war sie schlecht ausgetrocknet.

Eigenschaften der trocknen gereinigten Galle.

Die trockne gereinigte Galle bildet ein hygroskopisches gelblich-weisses Pulver von anfangs süsslichem, dann anhaltend bitterem Geschmack und schwachem Gallengeruch. Mit Wasser und auch Weingeist giebt sie klare, schwach gelbliche Lösungen. Die wässrige Lösung, die beim Schütteln stark schäumt, mit etwas Zucker versetzt, wird auf allmäligen vorsichtigen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure dunkelpurpurroth gefärbt (PETTENKOFER'sche Gallenprobe) und giebt dann mit vielem Wasser verdünnt eine völlig trübe zimmtfarbene Flüssigkeit. Die wässrige Lösung der reinen trocknen Galle wird auf Zusatz von conc. Schwefelsäure gelblich-weiss, aber stark getrübt. Beim Glühen hinterlässt die Galle einen weissen alkalischen Rückstand.

Die Bestandtheile der trockenen reinen Galle sind in vorwiegender Menge Taurocholsäure, Glykocholsäure, hauptsächlich an Natron, theils auch an Kali gebunden, dann in kleineren Mengen Cholin, Glycerinphosphorsäure (Lecithin), etwas fleischmilchsaure Salze. Die gereinigte trockne Galle ersetzt das sogenannte (unreine) choleïnsaure Natron, *Natrum choleïnicum.*

Prüfung der trocknen gereinigten Ochsengalle.

Die Reinheit des Präparats ergiebt sich theils aus den vorstehend angegebenen Eigenschaften. Verfälschungen mit Arabischem Gummi, Dextrin und Milchzucker und die Verunreinigung mit Gallenschleim werden beim Auflösen in kaltem Weingeist erkannt, welche Stoffe darin ungelöst bleiben. Die weingeistige Lösung des reinen Präparats muss fast klar ausfallen. Mit Chloroform geschüttelt setzt sich die reine Ochsengalle in der Ruhe an der Oberfläche ab, während etwaige beigemischte Salze, Zucker etc. einen Bodensatz bilden. Beim Erhitzen schmilzt das Pulver, bläht sich dann unter Ausstossung widrig riechender, leicht entzündlicher Dämpfe auf. Die zurückbleibende kohlige Masse hinterlässt endlich nach starker Glühung von dem Gewicht der trocknen gereinigten Galle ungefähr $^1/_5$ weisser Aschentheile von alkalischer Reaction.

Anwendung.

Man giebt die trockene gereinigte Ochsengalle zu 0,3—0,5—1,0 Gm. mehrmals täglich bei Verdauungsschwäche, chronischen Magenkatarrhen, zur Bethätigung der Gallensecretion, bei chronischen Leber- und Milzanschwellungen, Diabetes mellitus etc.

Fel Tauri inspissatum.

Eingedickte Ochsengalle. Fel Tauri inspissātum. Extractum animāle amārum.

Heissgemachte und durch Leinwand geseihte Ochsengalle dampfe man in einem porcellanenen Gefässe im Dampfbade ohne umzurühren zur Consistenz eines dicken Extractes ein.

Sie sei von bräunlich-grüner Farbe und gebe mit Wasser eine klare grünliche Lösung.

Dieses Präparat ist meist nur noch Handverkaufsartikel, selten lassen es noch ältere Aerzte in Pillen gebrauchen. Um die schleimig-dickliche Ochsengalle dünnflüssiger und zum Coliren geschickt zu machen, soll sie zunächst heiss gemacht werden. Nach der Colatur ist sie ohne Säumniss im Dampfbade zur dicken Extractdicke abzudampfen. Die Ausbeute beträgt 11—13 Proc. der frischen Galle.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine grünlich-braune Masse von dicker Extractconsistenz, von anfangs süsslichem, dann stark bitterem Geschmack und dem eigenthümlichen Gallengeruche. Sie giebt mit Wasser frisch bereitet eine grünlich-braune, klare, nach längerer Aufbewahrung etwas trübe Lösung. Sie enthält die Bestandtheile der Ochsengalle, jedoch zum Theil in verändertem Zustande.

Man wendete dies Präparat in denselben Fällen wie die trockene gereinigte Ochsengalle an. Der gemeine Mann streicht es auf Blase wie ein Pflaster auf und legt es den kleinen Kindern auf den Nabel oder Unterleib zur Vertreibung der Spulwürmer.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Zuckerhaltiges kohlensaures Eisen. Ferrum carbonĭcum sacchārātum. *Carbonate de fer sucré. Sugary carbonate of iron.*

Nimm: Reines schwefelsaures Eisenoxydul fünf (5) Theile. Nach der Lösung in zwanzig (20) Theilen heissem destillirtem Wasser giesse es in eine gläserne, genügend geräumige Flasche mit engem Halse, welche vier (4) Theile doppelkohlensaures Natron in funfzig (50) Theilen lauwarmem destillirtem Wasser gelöst enthält. Den leeren Theil der Flasche fülle mit kochendem Wasser an und stelle nun zwei Stunden bei Seite. Nachdem die dem Niederschlage aufschwimmende Flüssigkeit mit Hilfe eines Hebers klar abgegossen ist, fülle man die Flasche aufs Neue mit destillirtem Wasser und schüttele um. Nach dem Absetzen der Flüssigkeit giesse man wiederum klar ab und wiederhole diese Operation so oft, bis die abgegossene Flüssigkeit durch Chlorbaryum kaum noch getrübt wird. Den von dem Wasser befreiten Brei gebe in ein porcellanenes Gefäss, in welches man zuvor acht (8) Theile gepulverten Zucker eingetragen hat, alsdann verwandele ihn im Dampfbade durch Abdampfen bis zur Trockne in ein Pulver.

Es sei ein grüngraues Pulver, von anfangs süssem, hinterher schwach eisenhaftem Geschmack, in Salzsäure unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure löslich, welche Lösung durch Chlorbaryum kaum getrübt werden darf. In hundert (100) Theilen sind zwanzig (20) Theile kohlensaures Eisen enthalten.

Ein Präparat von brauner Farbe, welches zu wenig mit Säuren aufbraust, werde verworfen.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Als vor ungefähr 25 Jahren bei den Aerzten die keineswegs begründete Ansicht Eingang fand, dass die Eisenoxydulsalze tonisirend, dagegen die Eisenoxydsalze adstringirend wirken, trug man nach der Darstellung eines leicht verdaulichen Eisenoxyduls oder eines Eisenoxydulsalzes von mildem Geschmack und milder Wirkung grosses Verlangen. Eine Menge Vorschläge und Vorschriften

wurden gemacht und gegeben. *Ferrum carbonicum saccharatum* ist eine Probe davon. Da das kohlensaure Eisenoxydul in Berührung mit der Luft durch den Sauerstoff derselben zum grössten Theil in Eisenoxyd verwandelt wird, so lässt die Vorschrift, den Contact der Luft auf ein geringeres Maass zu beschränken, die Fällung des Ferrocarbonats aus dem Ferrosulfat in heisser wässriger Lösung (heisses Wasser hält am wenigsten Luft in Absorption) mittelst Natronbicarbonats bewerkstelligen. Aus diesem Bicarbonat werden 2 Aequivalente Kohlensäure entwickelt, von welchen eines an das Eisenoxydul tritt, das andere aber zum geringsten Theile vom Wasser zurückgehalten wird, zum grössten Theile mit Heftigkeit entweicht und die über der Flüssigkeit ruhende Luftschicht verdrängt. Eine dem Wissen des Erfinders der Vorschrift wenig schmeichelnde Figur bildet die Flasche mit engem Halse, als ob eine 1,5 Centim. weite Oeffnung den Aus- und Eintritt der Luft weniger verhindere, denn eine Oeffnung von 3 oder 4 Centim. Weite. Im Uebrigen ist die Vorschrift eine ganz vorzügliche. Um die weitere Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd nach dem Auswaschen zu behindern, geschieht der Zuckerzusatz. Der Zucker hat die Eigenschaft, die Oxydation des Eisenoxyduls zu mässigen oder zu verringern. Eine Unterbrechung oder völlige Verhinderung der Oxydation lässt sich jedoch dadurch nicht erzielen. Der gut ausgewaschene, noch feuchte breiige Niederschlag des Eisencarbonats wird schnell mit dem gepulverten Zucker gemischt, 2 Centimeter dick in einem starken porcellanenen Reibmörser ausgebreitet und ohne umzurühren im Dampfbade ausgetrocknet. Eine Mischung aus gleichen Theilen Rohrzucker und Milchzucker ist weit passender, weil sie die Austrocknung in kürzerer Zeit zulässt, während der Kartoffelstärkezucker am kräftigsten die Eisenoxydbildung zurückhält. Als man die obige Vorschrift erfand, existirte ein trockner Krümelzucker noch nicht im Handel, sonst würde man diesem auch den Vorzug vor dem Rohrzucker gegeben haben. Die Austrocknung geschieht am besten im Vacuumapparat. Das Wasser, welches man zum Auflösen des Ferrosulfats und zum Fällen und Auswaschen des Ferrocarbonats verwendet, sei stets vorher durch Kochung von der darin absorbirten atmosphärischen Luft so viel als möglich befreit.

Eigenschaften des zuckerhaltigen Eisencarbonats.

Das zuckerhaltige Eisencarbonat bildet ein grünlich-graues Pulver von anfangs süsslichem, hinterher mildem Eisengeschmack. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure braust es unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Es enthält nach sorgsamer Bereitung circa 11 Proc. Ferrocarbonat und nicht, wie die Pharmakopöe angiebt, 20 Proc., wohl aber annähernd eine solche Menge Eisen, welche 20 Proc. Carbonat entspricht. Das Eisen neben dem Ferrocarbonat befindet sich als Oxydbishydrat ($Fe^2O^3 + 2HO$) darin vor.

Prüfung des zuckerhaltigen Eisencarbonats.

Die Güte des Präparats ergiebt sich zunächst aus seiner Farbe und durch das Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung darf auf Zusatz von Chlorbaryumlösung höchstens eine Trübung geben, welche die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht vollständig stört. Trotz noch öfteren Auswaschens, als die Pharmakopöe fordert, würde doch eine entfernte Spur Natronsulfat vom Eisencarbonat zurückgehalten werden.

Aufbewahrung.

Nach dem Zerreiben zu Pulver gebe man das Präparat sofort in trockne kleine Flaschen, welche man total anfüllt und mit Kork und Siegellack gut und dicht verschliesst. Die Aufbewahrung im Sonnenlicht conservirt das Präparat.

Ferrum chloratum.

Eisenchlorür. Ferrochlorid. Ferrum chlorātum. Ferrum muriatĭcum oxydulātum. *Chlorure ferreux. Protochlorure de fer. Chloride of iron.*

Nimm: Reine Salzsäure fünfhundertzwanzig (520) Theile und und setze ihr, in einen genügend geräumigen Kolben gegossen, nach und nach hundertzehn (110) Theile Eisen als Draht oder als Feile hinzu. Wenn die Gasentwickelung fast aufhört, stelle man den Kolben einige Stunden in das Wasserbad, sondere dann die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Eisen durch eine beschleunigte Filtration und verdampfe sie sofort in einem porcellanenen Gefäss bei etwas starkem Feuer bis zur Erscheinung des Salzhäutchens; alsdann dampfe man sie nach Zusatz eines Theiles reiner Salzsäure unter beständigem Umrühren zu einem steifen Brei ein, welcher vom Feuer genommen zu einer festen Salzmasse erstarrt. Diese Masse zerreibe man sogleich und bewahre sie in etwas kleinen, vorher erwärmten, gut verschlossenen Gefässen auf.

Ein blassgrünliches Salzpulver, in gleichviel Wasser, welches mittelst einiger Tropfen Salzsäure angesäuert ist, klar löslich; diese Lösnng darf auf Zumischung eines dreifachen Volumens Weingeistes nicht getrübt werden, auch nicht mit Chlorbaryum eine Fällung geben.

Darstellung des Eisenchlorürs.

Ueber das Auflösen des Eisens in Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und die kunstgerechte Darstellung einer Eisenchlorürlösung vergleiche man unter *Liquor Ferri chlorati.* Bis zu dem Punkte, an welchem das Abdampfen der Eisenlösung vorzunehmen ist, ist auch die gegebene Vorschrift mit derjenigen zum *Liquor Ferri chlorati* conform. Da nach letzterer Vorschrift noch ein besonderer Salzsäurezusatz gemacht wird, um eine bleibend klare Flüssigkeit zu erlangen, ebenso soll auch hier, wo die Gewinnung des trocknen Eisenchlorürs beabsichtigt ist, ein gleicher Säurezusatz geschehen. In Folge des Zutritts des Sauerstoffs der Luft entsteht Eisenoxyd (Fe^2O^3), welches durch gegenwärtige freie Chlorwasserstoffsäure in Eisenchlorid umgesetzt und in Lösung erhalten wird. (Fe^2O^3 und 3HCl geben Fe^2Cl^3 und 3HO). Was von dieser Chlorwasserstoffsäure im freien Zustande übrig bleibt, verdampft während des weiteren Eindampfens der Salzmasse. Ist dagegen keine freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so entstehen unbedeutende Mengen Oxychloride des Eisens in Form gelblicher Bodensätze (6FeCl und 3O geben $2Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3$). In praxi ist dieser Säurezusatz ganz überflüssig und findet man ihn auch in keiner der vordem gegebenen Vorschriften zur Darstellung des trocknen krystallinischen Eisenchlorürs erwähnt, denn die filtrirte Lösung des Eisens in Salzsäure enthält einerseits trotz der vorausgegangenen Abdampfung bis zum Salzhäutchen Spuren freier Säure, andererseits hat sie durch das Abdampfen, wenn dieses unter den im Folgenden bemerkten Kautelen ausgeführt war, nur Spuren Säure verloren.

Aus dem Wortlaut der Vorschrift der Pharmakopöe lässt sich die Absicht errathen, den Contact des Eisenchlorürs mit dem Luftsauerstoff möglichst abzukürzen, um ein Eisenchlorür mit möglichst wenig Eisenchlorid vermischt zu gewinnen. Wenn diese Absicht vorlag, so wird man sich wundern, warum

man nicht die von HAGER bereits im Jahre 1863 veröffentlichte Vorschrift acceptirte, welche auf eine leichte Weise ein fast oder völlig Eisenchlorid-freies Eisenchlorür liefert. Eine Idiosynkrasie gegen HAGER'sche Ansichten und Vorschriften documentirt sich übrigens im ganzen Texte der Pharmakopöe und wurde vielleicht nur in 4 oder 5 Stellen des Textes ausser Cours gesetzt.

Da das trockne krystallinische Eisenchlorür selten und wenig von den Aerzten angewendet wird, so genügt die Darstellung kleiner Mengen, wie 100—150 Gm., welche Mengen in mittleren Apothekengeschäften 3 — 5 Jahre einen ausreichenden Vorrath darstellen. 100 Th. reiner Salzsäure, welche 20½ Th. metallisches Eisen erfordern, geben bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe circa 65 Th. Eisenchlorür von der Formel FeCl, 4HO, untermischt mit dem Salze von der Formel FeCl, 2HO, die folgende HAGER'sche Vorschrift circa 55 Th. Eisenchlorür von der Formel FeCl, 2HO, welches sich aber gegen den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs einiger Maassen resistent erweist und auch völlig oxydfrei dargestellt werden kann, ohne die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen nutzlosen Präcautionen gegen den Luftsauerstoff in Anwendung zu bringen.

Einen Kolben beschickt man bis zu ¼—⅓ seines Rauminhaltes mit 200,0 Gm. der reinen officinellen Salzsäure und giebt in Pausen von 10 zu 10 Minuten in Mengen zu 5,0—8,0 Gm. bis zu 42,0 Gm. Eisenfeile hinzu. Wenn die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, setzt man den Kolben noch eine Stunde unter bisweiliger Agitation in ein Wasserbad, filtrirt dann und dampft das in ein porcellanenes Kasserol gegebene Filtrat in einem Sandbade oder über freier Flamme in der Weise ab, dass man nicht umrührt und ein starkes Spritzen nicht stattfindet. Die Flüssigkeit überzieht sich mit einer Salzhaut, das verdampfende Wasser sucht sich aber durch dieselbe in einzelnen Oeffnungen seine Auswege. Wenn diese Oeffnungen geringer werden, so durchrührt man mit einem Porcellanstabe mittelst dreier bis vier Striche die Masse. Man erhitzt weiter, es bilden sich in der Salzhautschicht wieder Oeffnungen, aus welchen kochende Theile der Masse ihren Wasserdampf in die Luft schicken. Man rührt dann nach einiger Zeit wieder einmal um. War das Kasserol halb mit Flüssigkeit gefüllt, so wird man während des Eindampfens oder vielmehr während des Eintrocknens der feuchten Salzmasse 4 bis 5mal umzurühren haben. Letztere stösst man noch warm von der Wandung des Gefässes, hält sie behufs der Austrocknung ungefähr 2 Stunden in der Wärme des Dampfbades, zerreibt sie dann in einem Mörser, breitet das grobe Pulver in sehr dünner Schicht auf einem porcellanenen Teller aus und setzt es vor Wind und Staub geschützt den directen Sonnenstrahlen aus. Die Desoxydation des in dem Pulver selbst bei aller Sorgfalt der Darstellung unausbleiblichen Eisenoxyds geht prompt vor sich. Nach mehrmaligem Umrühren und einer 2stündigen Insolation reibt man das Pulver nochmals im Mörser recht fein, setzt es in dünner Schicht den Sonnenstrahlen wieder aus und rührt häufig um, damit auch die unterwärts liegenden gelblichen Partikel ihren Bleichungsprozess durchmachen und einen Theil ihres Krystallwassers abgeben können. Nach einer 6—8 stündigen Einwirkung der directen Strahlen der Sommersonne gewinnt man ein staubiges weisses Pulver mit einem wenig merklichen Stich ins Grünliche, welches mit gekochtem und noch warmem Wasser eine klare schwachgrünliche Lösung und auf Zusatz von Kaliumeisencyanür eine weisse nur allmälig ins Blaue übergehende Fällung giebt. Sollte gerade die Sonne nicht scheinen, so hebt man das Pulver bis zur gelegenen Zeit auf. Im Sommer ist natürlich die geeignetste Zeit der Bereitung. Das staubige Trockenwerden in Folge der Insolation ist der Beweis, dass die Verbindung des Eisenchlorürs mit 2 Aeq. Wasser entsteht. Die Insolation lässt sich nöthigen Falles auf 2 Tage ausdehnen. Das nach Vorschrift der Pharma-

kopöe dargestellte Eisenchlorür lässt sich, wenn es auch über Jahr und Tag gestanden hat und über alles Maass Eisenoxyd-haltig geworden ist, durch Insolation regeneriren.

Eigenschaften des Eisenchlorürs.

Das officinelle Eisenchlorür ist ein grünlich weisses oder gelblich grünes, sauer reagirendes, herb tintenhaft schmeckendes Salzpulver, welches leicht Feuchtigkeit anzieht und in 2 Th. kaltem Wasser und 3,5 Th. Weingeist mit Hinterlassung eines nur sehr geringen Rückstandes löslich ist. In Aether ist es unlöslich. Es enthält Eisenoxyd. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel: $10\,(FeCl, 4\,HO) + 2\,(FeCl, 2\,HO) + Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3, 2\,HO$. Das Eisenchlorür, welches man gebleicht hat, ist weiss, mit einem Stich ins Grüne und enthält kein oder nur Spuren Eisenoxyd. Es ist wenig hygroskopisch und nimmt an der Luft weit schwieriger oder vielmehr langsamer Sauerstoff auf. Dieses letztere Präparat entspricht der Formel $FeCl, 2\,HO$.

Das reine Eisenchlorür, Eisenprotochlorid, Ferrochlorid ($FeCl$ oder $Fe''Cl_2$) im wasserfreien Zustande wird erhalten, wenn Chlorwasserstoffgas über rothglühendes Eisen geleitet wird,

Eisen		Chlorwasserstoff		Wasserstoff		Eisenchlorür
Fe	und	HCl	geben	H	und	$FeCl$
						Ferrochlorid
Fe	und	$2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$	geben	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	und	$Fe''Cl_2$

oder wenn 8 Th. reines gepulv. Eisen mit 15½ Th. Salmiak bis zum Glühen erhitzt werden. Eisenchlorür bleibt in Gestalt einer aus weissen seidenglänzenden Blättchen bestehenden Salzmasse im Rückstande. Mit 4 Aeq. Wasser krystallisirt es aus seiner Auflösung in blassgrünen rhombischen Säulen oder rhombischen Octaëdern; wird dagegen die Auflösung des Salzes bei mässiger Hitze zur völligen Trockne eingedampft, so enthält der grünlichweisse Rückstand nur noch 2 Aeq. Wasser. Es unterliegt in diesem gewässerten Zustande weniger der Oxydirung durch den Sauerstoff der Luft. In starker Rothglühhitze ist das Eisenchlorür flüchtig und zersetzt sich dabei bei Luftzutritt zu einer Verbindung von Eisenchlorid mit Eisenoxyd oder von Eisenoxychlorid. Dieser Vorgang findet auch im geringen Maasse bei Berührung des Eisenchlorürs mit dem Sauerstoff der Luft statt.

Eisenchlorür		Sauerstoff		Eisenoxychlorid
$2\,FeCl$	und	O	geben	Fe^2Cl^2O
Ferrochlorid		Sauerstoff		Ferrioychlorid
$4\,Fe''Cl_2$	und	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$	geben	$2\,Fe_2Cl_4O$

Die Formel des krystallisirten Eisenchlorürs oder Ferrochlorids ist $FeCl + 4\,HO$ oder $FeCl, 2\,HO + 2\,HO$, die typische Formel $Fe''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 4\,H_2O$. Die Formel des durch Austrocknung des krystallisirten Salzes gewonnenen Eisenchlorürs $FeCl, 2\,HO$.

Aufbewahrung des Eisenchlorürs.

Das officinelle Eisenchlorür, welches als krystallisirtes oder mit 4 Aeq. Wasser verbundenes Eisenchlorür betrachtet werden kann, hat das Bestreben, Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. Um die Luft abzuschliessen, soll das Präparat alsbald nach der Fertigstellung in erwärmte kleine Flaschen gefüllt werden, welche gut, d. h. luftdicht verschlossen werden müssen. Ein passender Verschluss ist Kork und eine Siegellackdecke über Kork und Fla-

schenrand. Eine Aufbewahrung am sonnigen Orte ist nicht erwähnt. Letztere wäre für das durch Insolation bereitete Eisenchlorür nur vortheilhaft.

Prüfung des Eisenchlorürs.

Die Güte des Präparats wäre selbstverständlich in erster Linie nach dem Eisenchlorürgehalte zu bemessen, dennoch hat die Pharmakopöe diesen Umstand zu erwähnen unterlassen und damit zu verstehen gegeben, dass das Präparat soviel Eisenoxychlorid enthalten kann und darf, als dadurch die blassgrünliche Farbe nicht gestört wird. Insofern das Präparat ein blassgrünliches Salzpulver genannt wird, wäre das durch Insolation getrocknete und gebleichte Eisenchlorür zu substituiren nicht erlaubt, denn dieses ist grünlichweiss. Trotz des vorgeschriebenen Zusatzes von Salzsäure zu der bis zum erscheinenden Salzhäutchen abgedampften Eisenchlorürlösung, löst sich das Präparat nicht total in Wasser und ist zur Darstellung der klaren Lösung der Zusatz einiger Tropfen Salzsäure angeordnet. Die nun klare Lösung soll mit einem dreifachen Volum Weingeist vermischt klar bleiben. Mit dieser Prüfung soll wahrscheinlich nur die Abwesenheit oder Substituirung von Eisenoxydulsulfat oder irgend eines anderen in Weingeist unlöslichen Salzes erforscht werden. Spuren Ferrosulfat oder eines anderen Sulfats, die wohl schwerlich je angetroffen werden, soll man endlich durch Chlorbaryum nachweisen. Eine Substitution des Kaliumeisenchlorürs ($KCl + FeCl + 3HO$), welches in verdünntem Weingeist löslich ist, hat man unbeachtet gelassen. Zum Zweck des Nachweises verwandelt man circa 1 Gm. des Präparats durch Uebergiessen mit Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und schwaches Glühen in Eisenoxyd, welches man mit ammoniakalisch gemachtem Wasser aufnimmt und in ein Filter bringt. Das Filtrat würde bei Gegenwart von Kalisalz beim Eintrocknen und schwachen Glühen einen Rückstand hinterlassen.

Anwendung.

Das Eisenchlorür findet dieselbe Anwendung wie das Eisenoxydulsulfat, nur giebt man ihm wegen der milderen Wirkung den Vorzug. Man giebt es zu 0,1—0,2—0,3 Gm. zwei- bis viermal täglich. Aeusserlich verwendet man es zu Gurgelwässern und Bädern.

Ferrum citricum oxydatum.

Citronensaures Eisenoxyd. Eisencitrat. Ferricitrat. Ferrum citrĭcum (oxydātum). *Citrate de fer. Citrate ferrique. Citratė of iron.*

Nimm: Citronensäure einen (1) Theil. Nach der Lösung in vier (4) Theilen destillirtem Wasser mische ihr allmälig eine solche Menge braunes, frisch gefälltes und noch feuchtes Eisenoxyd hinzu, dass nach längerer, bei gelinder Wärme ausgeführter Digestion und unter oft wiederholtem Umrühren nur etwas Weniges ungelöst bleibt. Alsdann verdampfe man die filtrirte Flüssigkeit in einer porcellanenen Schale bei gelinder Wärme zur Syrupdicke und trockne sie hierauf auf flachen, porcellanenen oder gläsernen Gefässen ausgestrichen aus.

Es soll ein trocknes, amorphes, durchscheinendes, meist dünne braun-

rothe Plättchen darstellendes Salz sein, von schwachem Eisengeschmack und in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe leicht und vollständig löslich, welche Lösung auf Zumischung von Aetzammon keinen Niederschlag fallen lässt.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Das citronensaure Eisenoxyd, Eisencitrat, Ferricitrat, wurde ungefähr vor drei Decennien in Frankreich als ein mildes, wenig styptisch schmeckendes Eisenpräparat in den Arzneischatz eingeführt.

Darstellung

Die von unserer Pharmakopöe aufgenommene, der Oesterreichischen Pharmakopöe des Jahres 1855 entnommene Vorschrift ist nicht geeignet, ein Präparat von bestimmter Zusammensetzung gewinnen zu lassen. Die Citronensäure, als dreibasische Säure angenommen, erfordert auf 1 Aequivalent auch 1 Aeq. Eisenoxyd, um damit eine chemisch neutrale Salzverbindung einzugehen. Die Lösung dieser neutralen Verbindung vermag noch Eisenoxydhydrat aufzulösen, und daraus resultirt eine mehr oder weniger basische Verbindung, welche aber nach dem Eintrocknen und nach längerer Aufbewahrung unvollkommen in Wasser löslich ist. Dass die Pharmakopöe das neutrale Salz fordert, ergiebt sich zum Theil aus der Angabe der Löslichkeit in kaltem Wasser. Andererseits findet die Lösung des frisch gefällten Eisenoxydhydrats in der kalten Lösung der Citronensäure nicht sofort statt, wie man erwarten sollte, besonders wenn das Eisenoxydhydrat gut ausgewaschen und völlig frei von Ammon ist. Zur Lösung gehört eine gewisse Zeit, während die Vorschrift den Punkt, an welchem die Bildung der neutralen Salzverbindung vollendet ist, dem Dafürhalten des Arbeiters überlässt. Scheint diesem ein stundenlanges Warten nicht genehm, so stellt er wohl gar ein Präparat, welches freie Säure enthält, dar. Ein saures Präparat löst sich dann sicher (wie die Pharmakopöe angiebt) leicht in kaltem Wasser, während diese Eigenschaft dem neutralen Ferricitrat eben nicht eigen ist. Letzteres löst sich in Wasser, aber nicht leicht und erfordert dazu eine ½ bis 1 stündige Maceration. Aus der geforderten Leichtlöslichkeit lässt sich ebenso gut folgern, dass der Verfasser der Vorschrift bei seinem Probeversuch ein saures Eisencitrat darstellte und aus Unkenntniss des wahren Sachverhalts sein mangelhaftes Fabrikat als Muster betrachtete. Ein Ferricitrat endlich, welches auch nur wenig Ammon enthält, ist besonders leicht in Wasser löslich. Der Verfasser der Vorschrift hatte vielleicht auch das frisch gefällte Eisenoxydhydrat bis auf einen geringen Ammongehalt ausgewaschen, daher löste es sich leicht in der Citronensäurelösung, und das eingetrocknete Präparat erwies sich leicht löslich in Wasser.

Aus diesen Anführungen ergeben sich die Mängel der Vorschrift. Schwerlich verdient es einen Tadel, wenn man das neutrale Ferricitrat als das officinelle annimmt und ein solches bereitet und vorräthig hält.

Behufs Darstellung des neutralen Ferricitrats verfahre man wie folgt:

In ein porcellanenes Kasserol giebt man 70 Th. reinen Eisenvitriol (krystallisirtes Ferrosulfat), 70 Th. destillirtes Wasser, 13 Th. reine concentrirte Schwefelsäure, 20 Th der officinellen reinen Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. und kocht das Gemisch, so lange daraus gefärbte Dämpfe entweichen oder bis eine kleine Menge in Wasser gelöst Kalihypermanganatlösung nicht mehr entfärbt. Dann löst man die Masse in circa 1000 Th. destillirtem Wasser und fällt die Lösung an einem schattigen Orte mit 155 Th. oder einer überschüssigen Menge 10 proc. Aetzammon, mit gleich viel Wasser verdünnt, aus. Den Niederschlag trägt man, nachdem er genügend ausgewaschen ist, in drei bis vier Por-

tionen in eine Lösung von 50 Th. krystallisirter Citronensäure in 250 Theilen destillirtem Wasser und stellt unter öfterem Umschütteln $1\frac{1}{2}$—2 Tage an einem schattigen Orte bei Seite. Dann ist die Lösung erfolgt. Im anderen Falle unterstützt man sie durch eine gelinde, zuletzt bis auf 90° erhöhte Digestionswärme. Man dampft nun die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, streicht sie auf Glastafeln aus und lässt sie an einem lauwarmen Orte austrocknen. Die Austrocknung ist beendigt, wenn sich die rubinrothen Lamellen leicht vom Glase abstossen lassen. Das Präparat ist dann ein neutrales Citrat, je nach dem Maasse des Austrocknens mit 2—5 Proc. Wassergehalt und entspricht der Formel $Fe^2O^3, C^{12}H^5O^{11}$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_3^{IV} \\ H\,Fe_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Die Ausbeute beträgt bei Verwendung von 50 Th. Citronensäure 58—60 Theile.

Eigenschaften des Ferricitrats.

Das citronensaure Eisenoxyd oder Ferricitrat bildet glänzende, durchscheinende, amorphe, gesättigt braunrothe Lamellen oder nach völliger Austrocknung solche scharfwinkelige Körner, ist nicht hygroskopisch, ohne Geruch und von sehr mildem, fast süsslichem, adstringirendem Geschmack. Die Körner des trocknen Salzes auf der warmen Handfläche liegend zerspringen in kleinere Stücke. Das Ferricitrat löst sich vollständig oder bis auf einen geringen Rückstand sehr langsam in kaltem, leicht in heissem Wasser, damit eine gelbe Flüssigkeit darstellend. In Weingeist und Aether ist es nicht löslich. Die Lösung in Wasser wird schon durch geringe Mengen Aetzammon bedeutend unterstützt. Aus der Verbindung mit Citronensäure wird das Eisenoxyd durch Aetzammon nicht gefällt.

Prüfung des Ferricitrats.

Eine Prüfung des Präparats auf Reinheit und Güte giebt die Pharmakopöe nicht an, es genügen die physikalischen Eigenschaften, die Löslichkeit in Wasser und die Nichtfällbarkeit des Eisenoxyds aus der Lösung durch Aetzammon.

Anwendung.

Das Ferricitrat gehört zu den milden Eisenpräparaten, und wird leicht resorbirt. Seine verdünnte Lösung soll neben der Eisenwirkung diuretisch, die concentrirte die Harnabsonderung beschränkend wirken. Man giebt es zu 0,1—0,3—0,5 Gm. drei- bis viermal täglich.

Ferrum citricum ammoniatum.

Citronensaures Eisenoxyd-Ammonium. Ferriammoncitrat. Ferrum citrĭcum ammoniātum. Ferrum citrĭcum cum Ammonĭo citrĭco. Ferro-Ammonĭum citricum. *Citrate de fer et d'ammoniaque. Citrate de fer ammoniacal. Citrate of iron and ammonia.*

Nimm: Citronensäure zwei (2) Theile. In acht (8) Theilen destillirtem Wasser gelöst mische ihr allmälig eine solche Menge braunes, frisch gefälltes und noch feuchtes Eisenoxyd hinzu, dass nach längerer, bei gelinder Wärme ausgeführter Digestion und unter

oft wiederholtem Umrühren nur etwas Weniges ungelöst bleibt. Alsdann filtrire die Flüssigkeit und wasche das Filtrum mit etwas Wasser nach.

In der filtrirten Flüssigkeit löse man einen (1) Theil Citronensäure auf. Alsdann mische Aetzammonflüssigkeit, so viel als hinreicht, hinzu, damit das Ammon ein wenig vorwalte. Dann dampfe man die in eine porcellanene Schale gegossene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Syrupdicke ein und trockne sie auf flache porcellanene oder gläserne Gefässe gestrichen aus.

Es soll ein trocknes, amorphes, meist dünne, durchscheinende Plättchen darstellendes Salz sein, von rothbrauner Farbe und stechend-salzigem, hintennach schwach eisenartigem Geschmack.

Seine wässrige Lösung darf auf Zumischung von Aetzammon keinen Niederschlag geben; mit Aetzkalilauge aber erwärmt lasse es unter Entwickelung von Ammongas Eisenoxyd fallen.

Dieses von BÉRAL und HAIDLEN (1844) in den Arzneischatz eingeführte Präparat schmeckt noch weniger eisenhaft als das einfache Ferricitrat und erweist sich auch noch weit milder in der Wirkung.

Es giebt eine Menge Vorschriften zu dieser Doppelverbindung, welche zwar ähnliche, aber in der quantitativen Zusammensetzung mehr oder weniger verschiedene Präparate liefern, welche sich jedoch in ihrem therapeutischen Werthe ziemlich gleichen.

Das Präparat nach Vorschrift unserer Pharmakopöe ist ein Gemisch oder auch eine Verbindung des Ferricitrats mit Ammoncitrat. Es nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Präparat, zu welchem HAIDLEN ursprünglich die Vorschrift gab, nach welcher in einer Lösung des sauren Ammoncitrats ($2\,NH^4O, HO, C^{12}H^5O^{11}$) frisch gefälltes Eisenoxydhydrat gelöst wurde. Eine andere Vorschrift lässt die Lösung des Ferricitrats mit Aetzammon im Ueberschuss versetzen und dann eintrocknen. Dies Präparat hat die Eigenschaft, sehr hygroskopisch zu sein und bei einer Wärme von circa 150° seinen Ammongehalt zu verlieren. Das Präparat unserer Pharmakopöe ist ebenfalls hygroskopisch, vielleicht etwas weniger als das vorerwähnte. Die Darstellung bedarf keiner weiteren Commentation, nachdem das Wichtigste in Betreff der Darstellung des Ferricitrats (S. 689) erwähnt ist. Die Ausbeute aus 4 Th. und 2 Th. der verwendeten Citronensäure beträgt 7,5 Theile.

Eigenschaften des Eisenammoncitrats.

Das Eisenammoncitrat bildet trockne, hygroskopische, amorphe, dünne, durchscheinende, rothbraune Plättchen von unregelmässigem Umfange, ohne Geruch und von anfangs süsslich-salzigem, hintennach schwach styptischem Eisengeschmack. Es ist leicht und schnell löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Seine wässrige Lösung wird durch Aetzammon nicht verändert Aetzkalilauge fällt aber beim Erwärmen unter Ammonentwickelung Eisenoxydhydrat.

Prüfung.

Eine Prüfung des Eisenammoncitrats giebt die Pharmakopöe nicht an, diese genügt sich mit den physikalischen Eigenschaften, unter welchen sie jedoch die hygroskopische vergessen oder übersehen hat, und mit einigen nebensächlichen Identitätsreactionen.

Aufbewahrung.

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft muss das Eisenammoncitrat in

dicht verschlossenen kleinen Flaschen, welche man in einem Weissblechkasten auf Aetzkalk legt, aufbewahrt werden. Wird eine Flasche theilweise geleert, so ist sie auch sofort wieder dicht zu schliessen.

Anwendung. Das Eisenammoncitrat wird in denselben Fällen wie das Ferricitrat angewendet, besonders ist es von Italienischen Aerzten als ein specifisches Anticholeramittel gegeben worden. Man giebt es zu 0,2—0,5—1,0 Gm. drei- bis viermal täglich, bei Asiatischer Cholera im ersten Stadium alle 20 Minuten zu 0,5, im zweiten Stadium alle 40 Minuten zu 1,0, im dritten Stadium alle 30 Minuten zu 1,5—2,0 Gm. in Zuckerwasser, während dem zu 2,0—2,5 Gm. öfter im Klystier. Pillen, welche dieses Präparat enthalten, werden gemeiniglich feucht.

Ferrum iodatum.

Eisenjodür. Jodeisen. Ferrojodid. Liquor Ferri jodāti.

Jodure de fer. Jodide of iron.

Nimm: Gepulvertes Eisen drei (3) Theile, destillirtes Wasser achtzehn (18) Theile und Jod acht (8) Theile. In eine gläserne Flasche gegeben erwärme man sie mässig, bis eine grünliche Flüssigkeit hervorgeht, welche man unter Nachspülen des Filtrums mit Wasser filtrirt.

Acht (8) Theile des angewendeten Jods entsprechen zehn (10) Theilen Eisenjodür.

Nach dieser Vorschrift werde das Eisenjodür frisch bereitet und den von dem Arzte verordneten Mixturen zugesetzt; soll es aber einer Pillenmasse zugemischt werden, so werde die Flüssigkeit vorher bei gelinder Wärme eingedickt.

Da Eisenjodür, Ferrojodid, Ferroprotojodid (FeJ oder FeJ_2), in Lösung sowohl wie in trockner Form nicht conservirbar ist, indem es bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft in ein Oxyjodid übergeht und sich seine grünliche Farbe in dunkles Braun umwandelt, manche Aerzte aber dennoch Eisenjodür anwenden, so hatte bereits der *Codex medicamentarius Hamburgensis 1852* eine ex tempore darzustellende Eisenjodürlösung als *Ferrum jodatum recens* aufgenommen. Unsere Pharmakopöe ist diesem Beispiele gefolgt.

In ein gläsernes Kölbchen giebt man 8 Th. Jod und dann 18 Th. destillirtes Wasser, so dass es circa zu $1/3$ — $2/3$ seines Raumes davon angefüllt ist, und schüttet nun 3 Th. Eisenpulver hinzu. Unter sanftem Schütteln verwandelt sich in wenigen Minuten die anfangs röthlichbraune Mischung in eine schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich das überschüssig zugesetzte Quantum Eisenpulver in der Ruhe absetzt. 1 Aeq. Jod (J) erfordert 1 Aeq. Eisen (Fe), um damit Eisenjodür (Fe J) zu bilden.

J		Fe		Jod		Eisen
127	:	28	=	8	:	1,77

Das Eisen muss nothwendig im reichlichen Ueberschuss zugesetzt werden, um sicher nur Eisenjodür zu erhalten; daher schreibt die Pharmakopöe auf

8 Th. Jod 3 Th. Eisen vor. Bei vorwaltendem Jod entsteht zum Theil Eisenjodid, Ferrijodid (Fe^2J^3 oder Fe_2J_6), und die Flüssigkeit ist dann nicht blass-grünlich, sondern braun gefärbt. Trotzdem Eisen dem Jod gegenüber im Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich dennoch zuerst Eisenjodid, Ferrijodid (Fe^2J^3 oder Fe_2J_6), daher die röthlichbraune Farbe der Flüssigkeit. Erst beim Erwärmen wirkt das Eisen auf das Eisenjodid, entzieht demselben Jod, und es resultirt unter Umsetzung der Farbe in Blassgrün Eisenjodür.

Jod		Eisen		Ferrijodid	Ferrijodid		Eisen		Ferrojodid	
3 J	und	2 Fe	geben	Fe^2J^3.	Fe^2J^3	und	Fe	geben	3 FeJ	oder
6 J	und	2 Fe	geben	Fe_2J_6.	Fe_2J_6	und	Fe	geben	3 FeJ_2.	

Die Vorschrift lässt nämlich, um die Bildung des Eisenjodürs zu fördern, erwärmen, es ist jedoch eine Erwärmung, wenn man die Fertigstellung der Flüssigkeit 40 Minuten länger hinausschieben kann, gerade nicht nöthig, sie bewirkt aber eine schnelle Eisenjodürbildung. Aus der chemischen Action des Jods auf das Eisen erfolgt an und für sich eine Wärmeentwickelung, so dass die Temperatur der Mischung je nach ihrer Menge um circa 8° steigt. Diese Wärmeentwickelung ist, wenn man Eisen und Jod trocken mischt, sogar eine sehr bedeutende und geht bis auf ungefähr 200° hinauf. Aus diesem Grunde darf man bei Darstellung der officinellen Eisenjodürlösung das Eisen nur dann zum Jod setzen, wenn dieses letztere mit Wasser übergossen ist, im anderen Falle würde das Glasgefäss durch die plötzlich entwickelte Hitze Gefahr laufen, zu zerspringen oder zu bersten.

Nachdem die Mischung aus Jod, Wasser und Eisen sich blassgrünlich gefärbt hat, filtrirt man sofort durch ein kleines, mit destillirtem Wasser benetztes Papierfilter und wäscht das Gefäss und das Filter mit etwas (4 Th.) destillirtem Wasser nach. Das Filtrat enthält nach Angabe der Pharmakopöe 10 Th. Eisenjodür. Dass 8 Th. Jod 10 Th. Eisenjodür liefern, ist entweder einer ungefähren Rechnung oder aus GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie entnommen, denn

$$\underset{J}{127} : \underset{FeJ}{155} = \underset{Jod}{8} : \underset{Eisenjodür}{x} \; (= 9{,}764).$$

Zur Erzeugung von 10 Th. Eisenjodür gehören 8,2 Th. Jod, denn

$$\underset{FeJ}{155} : \underset{J}{127} = \underset{Eisenjodür}{10} : \underset{Jod}{x} \; (= 8{,}2).$$

Da evident kein Rechenfehler vorliegt, so ist man verpflichtet, das von der Vorschrift angegebene Quantitätsverhältniss des Jods zum Eisen genau inne zu halten. Die Wassermenge kann dagegen je nach Erforderniss vermehrt oder vermindert werden, denn bei der Darstellung kleiner Mengen z. B. eines Gramms würde das Wasser kaum ausreichen, das Filter zu nässen. Zur Darstellung des Eisenjodürs sind laut Vorschrift der Pharmakopöe erforderlich:

Gm. Ferrum jodatum	*Gm.* Jodum	*Gm.* Ferrum pulv.	*Gm.* Ferrum jodatum	*Gm.* Jodum	*Gm.* Ferrum pulv.
0,5	0,4	0,15	5,5	4,4	1,65
1,0	0,8	0,3	6,0	4,8	1,8
1,5	1,2	0,45	6,5	5,2	1,95
2,0	1,6	0,6	7,0	5,6	2,1
2,5	2,0	0,75	7,5	6,0	2,25
3,0	2,4	0,9	8,0	6,4	2,4
3,5	2,8	1,05	8,5	6,8	2,55
4,0	3,2	1,2	9,0	7,2	2,7
4,5	3,6	1,35	9,5	7,6	2,85
5,0	4,0	1,5	10,0	8,0	3,0

Ist das Eisenjodür in Pillenmassen unterzubringen, so wird die filtrirte Flüssigkeit in einem eisernen Schälchen oder auch in einem porcellanenen Kasserol nach Zusatz einiger Stäubchen Eisenpulver ohne Umrühren eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Eisenfläche zu einer einiger Maassen festen Masse erstarrt. Dann wird sie vom Feuer genommen, bis zum völligen Erstarren umgerührt und der Pillenmasse in einem eisernen Mörser beigemischt. Bis zur Trockne darf die Lösung nicht abgedampft werden, denn alsdann zersetzt sich das Eisenjodür theilweise unter Verdampfung von Jod und Bildung von Eisenoxyd.

Kommt das Eisenjodür häufig in der Receptur vor, so kann man es einige Tage hindurch in der Lösung vorräthig halten, wenn man es in gut verstopfter Flasche über Eisenpulver und am sonnigen Orte aufbewahrt. Das zu dispensirende Quantum wird nach dem Umschütteln abfiltrirt. Die Mischung wird für diesen Fall aus 8,0 Gm. Jod, 6,0 Gm. Eisenpulver und 40,0 Gm. destill. Wasser bereitet und die Signatur mit *sumatur quintuplum* vervollständigt, denn fünf Theile der decanthirten Flüssigkeit enthalten 1 Th. Eisenjodür.

Eisen verbindet sich mit Jod in zwei Verhältnissen, und zwar zu Eisenjodür und Eisenjodid. Das Eisenjodür, Ferrojodid (FeJ oder FeJ_2) wurde früher auf trocknem Wege dargestellt, indem man in einem porcellanenen Tiegel 31 Th. Jod mit 7 Th. Eisenpulver überschüttete, den Tiegel bedeckte und durch Stellen auf erwärmten Sand anwärmte. Die chemische Action ist alsdann sofort im Gange, violette Joddämpfe treten hervor und das Eisenjodür ist gebildet. Es stellt eine graubraune Masse dar, welche in einem eisernen Mörser zerrieben alsbald in kleinen, gut zu verstopfenden Flaschen mit Glasstopfen untergebracht werden muss. Trotz guter Aufbewahrung ist diese Verbindung an der Luft nicht beständig, sie nimmt Sauerstoff auf, es bildet sich Eisenoxyd, und Jod scheidet ab. Noch weniger beständig hat sich das von der Französischen und Brittischen Pharmakopöe aufgenommene, durch Abdampfen der wässrigen Lösung bis zum krystallinischen Erstarren dargestellte Eisenjodür erwiesen. Dies ist der Grund, warum man diese beiden Präparate aufgegeben hat und eine frisch bereitete Lösung dafür setzte. Die wässrige Lösung des Eisenjodürs, welches auch in Weingeist löslich ist, hat einen etwas bitteren zusammenziehenden Eisengeschmack.

Das Eisenjodid, Ferrijodid, Eisenperjodid (Fe^2J^3 oder Fe_2J_6) ist eine Verbindung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod abdunstet. Man kann es in wässriger Lösung dadurch herstellen, dass man 2 Aeq. Eisenpulver und 3 Aeq. Jod und Wasser direct mischt. Eine solche Lösung wird von Vielen nur als eine Lösung des Jods in Ferrojodidlösung betrachtet.

Anwendung des Eisenjodürs.

Man giebt das Eisenjodür in allen den Fällen, wo man die Wirkung des Jods mit derjenigen des Eisens combiniren will, zu 0,05—0,1—0,15 Gm. 3 bis 4 mal täglich. Aeusserlich wendet man es an zu Bädern (50,0 auf ein Vollbad), zu Injectionen (1,0 Gm. auf 80,0—100,0 Wasser), in Salben (1,0 auf 5,0 Fett).

Ferrum iodatum saccharatum.

Zuckerhaltiges Jodeisen. Eisenjodürzucker. Ferrojodidzucker. Ferrum jodātum saccharātum. *Saccharure de jodure de fer. Saccharated jodide of iron.*

Nimm: Gepulvertes Eisen drei (3) Theile, destillirtes Wasser zehn (10) Theile und Jod acht (8) Theile. In eine gläserne Flasche

gegeben stelle sie an einem warmen Ort bei Seite und schüttele öfter um, bis die rothe Farbe in eine grünliche verwandelt ist. Die Flüssigkeit filtrire unter Nachspülen des Filtrums mit wenigem destillirtem Wasser in eine porcellanene Schale hinein, welche vierzig (40) Theile gepulverten Milchzucker enthält; dann dampfe man die gut gemischte Masse im Dampfbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne ab und verwandle sie in ein Pulver.

Es sei ein gelblich-weissliches Pulver, löslich in sieben (7) Theilen Wasser, damit eine fast klare Lösung liefernd. In hundert (100) Theilen enthalte es zwanzig (20) Theile Eisenjodür. Die wässerige Lösung zuerst mit Stärkemehl, alsdann vorsichtig mit Chlorwasser gemischt, werde dunkelblau gefärbt.

Man bewahre es in etwas kleinen, sehr gut verschlossenen Gefässen auf.

Da man das auf trocknem und auf nassem Wege dargestellte Eisenjodür trotz aller Vorsicht nicht unzersetzt aufbewahren konnte, so hat man (vor ungefähr 25 Jahren), in ähnlicher Weise wie beim *Ferrum carbonicum saccharatum* das Ferrocarbonat, das Eisenjodür mit Zucker umhüllt und gemischt, um es vor Oxydation zu schützen. Man hat hierzu Rohrzucker und Milchzucker verwendet, dem letzteren blieb aber der Vorzug, weil er wegen seiner geringeren Löslichkeit in Wasser eine kürzere Fertigstellung und ein schnelleres Austrocknen der Mischung zulässt.

Dem Wortlaut der Vorschrift, welche unsere Pharmakopöe giebt, wäre noch hinzuzufügen, den Milchzucker vorher gut auszutrocknen, ferner dass das fortwährende Umrühren der Masse mit einem eisernen Spatel geschehen müsse und dass das Austrocknen möglichst perfect werde, weil eben ein gut ausgetrocknetes Präparat sich am längsten gut conservirt. Wenn also die Masse beim Abdampfen die Consistenz angenommen hat, in welcher sie sich zu Pulver zerreiben lässt, so ist es rathsam, sie zu einem groben Pulver zerrieben noch circa 2 Stunden in der Temperatur der Wasserbadwärme zu lassen und dann in einem warmen eisernen Mörser in ein mittelfeines Pulver verwandelt alsbald in kleine, vorher erwärmte, trockne Flaschen von 10—20 Gm. Capacität zu füllen. Diese Flaschen sind sofort nach der Füllung mit weichen Korken und einer Siegellacklage dicht zu verschliessen.

Ueber die Darstellung, Bildung und das Eigenschaften des Eisenjodürs oder Ferrojodids ist in dem vorhergehenden Kapitel das Nöthigste angegeben und dort nachzusehen.

Es könnte die Ansicht aufgestellt werden, dass die Pharmakopöe eine weingeistige Lösung des Eisenjodürs zur Mischung mit Milchzucker hätte vorschreiben können, denn eine solche lasse ja eine schnellere Austrocknung und Fertigstellung des Präparats zu. Dies wäre richtig, wenn nicht die weingeistige Eisenjodürlösung die Eigenschaft besässe, begierig Luftsauerstoff aufzunehmen und die Zersetzung des Jodürs beharrlich zu unterstützen.

Eigenschaften des Eisenjodürzuckers.

Der Eisenjodürzucker ist ein gelblich weisses oder grauweisses, etwas hygroskopisches, fast geruchloses Pulver von herbem Geschmacke, welches mit 7 Th. Wasser eine beinahe klare, wenig gefärbte Lösung giebt. Ein Zusatz von Aetzammonflüssigkeit erzeugt in dieser Lösung einen grünlichen Niederschlag. Verdünnter Stärkekleister giebt damit nach Zusatz von Chlorwasser eine dunkel-

blaue Farbenreaction. Das Präparat enthält 16,66 Proc. Jod oder 20 Proc. Eisenjodür.

Aufbewahrung

Wie bereits oben erwähnt ist, conservirt sich ein gut ausgetrockneter Eisenjodürzucker in wohl verkorkten kleinen Flaschen über Jahr und Tag. Weniger gut ausgetrocknet oder nachdem er etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, wird er dunkler in der Farbe, zuletzt braun und riecht nach Jod. Ein solches verdorbenes Präparat lässt sich auf keine Weise wieder brauchbar machen. Selbst die Einwirkung des Sonnenlichtes ist ohne jeden Erfolg.

Prüfung des Eisenjodürzuckers.

Die Pharmakopöe hat keine Prüfung auf genügende Reinheit angegeben, sie befriedigt sich mit den von ihr aufgestellten physikalischen Eigenschaften des Präparats und einer Identitätsreaction. Damit ist auch in der That Genüge geleistet. Folgende Prüfung sei der Vollständigkeit halber hier angegeben.

Wird die Auflösung des Pulvers mit Stärkekleister gemischt, so darf sogleich keine intensiv-blaue Färbung eintreten, widrigen Falls enthält es viel freies Jod oder auch Eisenjodid. In diesem Falle riecht übrigens das Präparat nach Jod und ist nicht mehr gelblich- oder grauweiss. Da die Pharmakopöe sagt, dass das Präparat 20 Proc. Eisenjodür enthalten solle, so hat sie auch damit angedeutet, dass dieser Gehalt durch analytische Operation festzustellen ist. Wenn das nicht in ihrer Absicht gelegen hätte, würde sie gesagt haben: Es enthält in 100 Theilen 20 Theile Eisenjodür. Die Bestimmung des Eisenjodürgehalts wäre in folgender Weise ausführbar. Genau 1 Gm. des Eisenjodürzuckers löst man in 10 Gm. Wasser, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Schwefligsäure oder Natronsulfitlösung, alsdann nach dem Umschütteln mit 5 Gm. Aetzammonflüssigkeit, filtrirt nach starkem Umschütteln und wäscht das Filtrum mit 15 Gm. Wasser nach. Dem Filtrat setzt man eine Lösung von 0,2 Gm. Silbernitrat hinzu und schüttelt heftig und kräftig um, bringt alsdann die Mischung auf ein genässtes Filter behufs Sonderung des Jodsilbers und sammelt das Filtrat unter Nachwaschen des Filters mit etwas Wasser. Wenn man nun zu diesem Filtrat aufs Neue eine Lösung von 0,03 Gm. Silbernitrat fliessen lässt, so muss darin nochmals eine sehr geringe Jodsilberfällung oder vielmehr eine mässige Trübung entstehen. Entsteht keine Trübung, so enthält der Eisenjodürzucker zu wenig, und findet eine starke Fällung statt, so enthält er wahrscheinlich zu viel Jodür. Nach dem Umschütteln und Filtriren darf das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Diese Prüfung basirt auf dem Umstande, dass das Präparat nicht 20 Proc., sondern nur höchstens 19,53 Proc. Eisenjodür enthalten kann (vergl. oben S. 693), und dass zur vollständigen Fällung des Jods in 0,1953 Gm. Eisenjodür 0,215 Gm. Silbernitrat ausreichen. Wenn man will, so kann man das Silberjodid in einem tarirten Filter sammeln, auswaschen und scharf trocknen. Sein Gewicht muss 0,28 bis 0,3 (genau 0,296 Gm.) betragen.

Anwendung des Eisenjodürzuckers.

Der Eisenjodürzucker vereinigt in sich die stärkende, blutverbessernde Wirkung des Eisens und die die Mischung der Säfte verbessernde Wirkung des Jods. Man giebt ihn zu 0,15—0,3—0,5 Gm. drei- bis viermal täglich bei scrofulösen Leiden und secundärer Syphilis mit anämischer Blutmischung, gegen Kropf, bei Lungentuberkulose, Lungenphthisis, Milzhypertrophie, Lähmungen des Rückenmarks, Morbus Brightii.

Ferrum lacticum.

Milchsaures Eisenoxydul. Ferrolactat. Ferrum lactĭcum oxydulātum. *Lactate de fer. Lactate de protoxyde de fer. Lactate ferreux. Lactate of iron.*

Ein krystallinisches, weissliches, gelbgrünliches, beinahe geruchloses Pulver, sehr wenig in Weingeist, jedoch in achtundvierzig Theilen kaltem Wasser löslich, damit eine grüngelbe Lösung gebend, welche von essigsaurem Blei kaum getrübt werde. Mit Aetznatronlauge erhitzt gebe es eine Flüssigkeit aus, welche filtrirt, nach Zusatz einer kleinen Menge schwefelsauren Kupfers in der Wärme weder gerinnen, noch mit rother Farbe getrübt werden darf.

Geschichtliches.

Als BARRESWILL und BERNARD im Verdauungssafte Milchsäure constatirt hatten, glaubte man, das Eisen an Milchsäure gebunden assimilirbarer zu machen, und da man auch noch das Eisenoxydul für wirksamer und zuträglicher hielt als Eisenoxyd, so verband man das Eisenoxydul mit Milchsäure. Uebrigens wendete man in früherer Zeit schon ein *Serum Lactis chalybeatum* an. Die Franzosen LOURADOUR, GÉLIS, CONTÉ und BÉRAL führten (1838 und 1839) das Eisenlactat in die Terapie ein. Vorschriften zur Darstellung des Ferrolactats wurden von BÉRAL, NEUSTADTL, RODER, LIPOWITZ, BRUNNER, WILMS, HAGER, WÖHLER, ERLENMAYER u. A. gegeben.

Bereitung des Ferrolactats.

Das milchsaure Eisenoxydul kam vor einigen Jahren noch in zwei Sorten in den Handel, die eine als ein grosskrystallinisches gelb- oder grau-grünliches (Deutsches), die andere als ein kleinkrystallinisches gelblich- oder grünlich-weisses (Französisches) Salz. Ersteres war reich an Oxyduloxydsalz, letzteres ein fast reines milchsaures Oxydulsalz und von geringer Schwere. Die Darstellung des letzteren, die ich zu seiner Zeit erforschte, besteht in folgendem Verfahren:

1) Man lässt abgerahmte Kuhmilch an einem warmen Ort gerinnen und sondert durch Coliren die Molken von dem Käse. 500 Th. der trüben Molken, 100 Th. Wasser, 25 Th. Meliszucker, 25 Th. vom Staube durch Absieben gereinigte Eisenfeile werden in einen Topf oder Glashafen gegeben. Nachdem 10 Th. alter speckiger Kuhkäse mit 30—50 Th. Wasser zu einer emulsionsähnlichen Flüssigkeit angerieben noch zugemischt sind, stellt man das Gemisch an einen Ort, dessen Temperatur weder unter 20° herabgeht, noch 35° übersteigt. Eine niedrigere Temperatur begünstigt die Weingeistbildung, eine höhere die Buttersäuregährung, und die Ausbeute wird vermindert. In das Gefäss stellt man einen Holzstab und rührt des Tages 4—5 mal um. Die Milchsäuregährung tritt nach Verlauf eines Tages ein und unter Aufwerfen von Schaumblasen bildet sich milchsaures Eisenoxydul, welches sich als ein grünlich-weisses Pulver am Boden des Gefässes ansammelt. Nach zwei Tagen der Gährung (also am 4 ten Tage Morgens) werden 25 Th. Meliszucker zugesetzt und wie oben bemerkt rührt man den Tag über 4—5 mal um. Die Zuckerzusätze werden nach Verlauf von je 2 Tagen fortgesetzt bis im Ganzen 125 bis 130 Th. Zucker verbraucht sind. Wenn einige Tage nach dem letzten Zuckerzusatz sich keine Blasen mehr an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln, ist die Milchsäuregährung vollendet. Man giesst nach Zumischung von 200 Th. kochend heissem Wasser

und 5 Th. Zucker die Flüssigkeit sammt Bodensatz in einen eisernen Kessel oder einen Topf, kocht über freiem Feuer und unter bisweiligem und sehr mässigem Umrühren (das Ansetzen der Salzmasse zu verhüten) nur einige Male auf und giesst die kochendheisse Lösung durch ein leinenes, nicht zu dichtes Colatorium. Den Rückstand im Colatorium bringt man in den Topf zurück, in welchem man circa 150 Th. Wasser ins Kochen gebracht hat, kocht auf und colirt wieder. Sollte der Rückstand auf dem Colatorium noch bedeutend sein und durch körniges Anfühlen einen erheblichen Gehalt an Ferrolactat zu erkennen geben, so müsste er nochmals mit circa 150 Th. Wasser aufgekocht werden.

Die Colaturen sind eine gesättigte Auflösung von milchsaurem Eisenoxydul mit verschiedenen Mengen milchsauren Eisenoxyds. Je nachdem man nun ein weisses Eisenoxydulsalz in kleinen Krystallen oder ein grünlich gefärbtes in grösseren Krystallen und in Krystallkrusten gewinnen will, schlägt man folgende Verfahrungsweisen ein.

Ein weisses Salz erhält man, wenn man der Colatur den dritten Theil ihres Volums starken Weingeist zumischt, sie an einen kalten Ort stellt und alle 2—4 Stunden umrührt, nach Verlauf von 1½ Tagen die dickliche Masse in einen Deplacirtrichter bringt, anfangs mit verdünntem Weingeist, zuletzt mit 90 proc. Weingeist die gefärbte Mutterlauge aus dem Krystallmehle verdrängt, dieses in Colatorien auspresst und die ganzen Presskuchen trocknet. Es lohnt nicht, aus der hier gewonnenen Mutterlauge noch Ferrolactat abscheiden zu wollen.

Im zweiten weniger zu empfehlenden Falle dampft man die Colatur in einem Kessel oder Topfe schnell auf ⅔ ihres Volums ein, wobei man hin und wieder mit einem nur unterhalb breiten Spatel umrührt, um ein etwaiges Ansetzen des sich ausscheidenden Salzes zu verhindern. Die eingeengte Flüssigkeit giesst man in ein steinzeugnes oder porcellanenes Gefäss und setzt dieses, nachdem man noch 5 Th. der reinen officinellen Chlorwasserstoffsäure darunter gemischt hat, an einem kalten Ort bei Seite. Nach 2 Tagen giesst man die Flüssigkeit von dem Bodensatze, sammelt diesen in einem gläsernen oder steinzeugnen Deplacirtrichter und deplacirt die anhängende Mutterlauge zuerst mit ungefähr 30 Th. einer Mischung aus 2 Volum Weingeist und 1 Volum Wasser, dann nur mit Weingeist, bis das Ablaufende mit destillirtem Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung kaum eine Chlorreaktion giebt. Der Inhalt des Trichters wird nun rasch in ein reines Colatorium geschlagen, unter der Presse allmälig sanft ausgepresst und an einem warmen Orte von 30—40° C. (innerhalb eines Tages) ausgetrocknet. Die Ausbeute ergab 75—85 Th. milchsaures Eisenoxydul, in einem Falle sogar 96 Th. Es fällt während der Milchsäuregährung die Temperatur zu sehr ins Gewicht. Im letzteren Falle der bedeutenden Ausbeute war sie anhaltend auf 30—33° gehalten.

Die Mutterlauge wird mit dem Weingeist, den man zum Abwaschen benutzte, gemischt und einen Tag bei Seite gestellt. Es setzen sich daraus noch 5 bis 6 Th. eines grünlich-weissen Eisenlactats ab, welches man nach dem Abgiessen der klaren grünlich-braunen Flüssigkeit in einem Trichter sammelt, mit etwas Weingeist auswäscht, auspresst und trocknet.

2) Auch folgende Vorschrift liefert ein ausserordentlich reines, sehr weisses und lockeres Lactat. Sie basirt auf der Darstellung einer verdünnten Milchsäure und der Auflösung von Eisen in letzterer.

Es werden 600 Theile frische trübe Molken aus der Kuhmilch, 50 Th. abgerahmte Milch, 25 Th. alter speckiger Kuhkäse mit 100 Th. lauwarmem Wasser zu einer emulsionsähnlichen Flüssigkeit angerieben, 200 Th. warmes Wasser und 50 Th. Meliszucker zusammengemischt an einen Ort gestellt, dessen Tem-

peratur nicht 35° überschreitet, unter 20° aber auch nicht herabsinkt. Nach Verlauf von 1½ Tagen reagirt die Flüssigkeit bereits sauer. Sie wird nun mit feingepulvertem Witherit (es werden dazu die weissesten Stücke ausgesucht) neutralisirt, dabei aber auch ein Ueberschuss dieses natürlichen Barytcarbonats nicht genau angesehen. Diese Abstumpfung der gebildeten Milchsäure geschieht alle Tage und jeden dritten Tag ein Zusatz von 50 Th. zerklopftem Meliszucker, bis im Ganzen 200 Th. Zucker verbraucht sind. Ist während der Gährung durch Verdampfen das Volumen der gährenden Flüssigkeit vermindert, so wird es durch Zumischen von lauwarmem (30° warmem) Wasser restituirt. Im Ganzen wird man 120—125 Th. Witherit verbrauchen. Man setzt zuletzt noch 3—4 Th. feingepulv. Witherit hinzu und digerirt unter bisweiligem Umrühren einen halben Tag. Endlich bringt man das Ganze mit dem Witheritüberschuss in einen Kolben (oder sonst ein passendes, jedoch immer nur bis zu ⅔ anzufüllendes Gefäss), erhitzt bis zum Aufkochen und filtrirt nach dem Erkalten. Das bräunlich gefärbte Filtrat wird bis auf ⅔ Volum abgedampft noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure (bereitet aus roher arsenfreier Säure und durch Absetzenlassen von schwefelsaurem Blei befreit) gefällt. Da die Quantität des verbrauchten kohlensauren Baryts bekannt ist, so kann man annähernd die nöthige Quantität der Schwefelsäure berechnen. Die Baryterde in jenem Carbonat erfordert etwas über die Hälfte des Carbonats an conc. käufl. Schwefelsäure. Die Fällung wird unter Umrühren soweit fortgeführt, bis eine kleine filtrirte Probe mit Barytnitrat eine äusserst geringe Reaction auf Schwefelsäure giebt. Nachdem dem schwefelsauren Baryt ein Tag Zeit gelassen ist, sich abzusetzen, wird filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat im Gewichte von circa 1300 Th. enthält, wenn 120—125 Th. kohlensaure Baryterde verbraucht waren, annähernd 108—110 Th. Milchsäurehydrat. Die gewonnene dünne Lösung der Milchsäure wird in einen geräumigen Stehkolben gegeben, so dass dieser nur zu einem Drittel angefüllt ist, mit 4 Th. Stärkezucker oder auch Rohrzucker und dann mit 40 Th. reinen Eisenfeilspänen, von denen der Staub sorgsam abgesiebt ist, portionenweise von 3 zu 3 Stunden versetzt. Bei einer Digestionswärme von 35 — 40° C. geht die Lösung des Eisens, oder vielmehr die Bildung des Eisenlactats unter bisweiligem Agitiren schnell von Statten und ist nach 30 Stunden beendet. Jetzt wird der Kolben in ein warmes Sandbad gestellt und sein Inhalt bis zum gelinden Aufwallen erhitzt, darin einige Minuten unterhalten und nun die kochende Flüssigkeit schnell durch ein mit lockerem Fliesspapier bedecktes leinenes Colatorium in einen Topf colirt. Auf den Rückstand in dem Kolben giesst man 500 Th. kochendes Wasser, giebt auch den auf dem Colatorium befindlichen Rückstand mit einem Löffel in den Kolben zurück, erhitzt zum zweiten Male bis zum Aufwallen und giesst durch dasselbe Colatorium kochend heiss. Sollte dann noch ein bedeutender Rückstand bleiben, so müsste er nochmals mit 100—200 Th. kochendem Wasser gemischt und aufgekocht werden. Die Colatur wird an einen kalten Ort gestellt und, wenn sie sich einiger Maassen abgekühlt hat, mit dem dritten Theil ihres Volums höchst-rectificirtem Weingeist vermischt. Man rührt dann alle 3 — 4 Stunden um. Nach einem Tage findet man die Flüssigkeit in ein dickes Magma verwandelt. Dieses bringt man in einen passenden Deplacirtrichter, lässt die braungrüne Flüssigkeit von dem Krystallmehl ablaufen, verdrängt den Rest derselben mit Weingeist und bringt dann das Krystallmehl auf ein reines Colatorium, in welchem man es unter der Presse allmälig, aber stark auspresst. Die Presskuchen sucht man möglichst ganz zu erhalten und trocknet sie schnell zwischen Fliesspapier im Trockenschrank. Die Austrocknung ist bei einer Temperatur von 35 — 40° C. in Zeit eines halben Tages erreicht. Hat

sich an der Aussenfläche der Kuchen ein Anflug von bräunlichem Oxydsalz gebildet, so schabt man denselben ab. Die trocknen Kuchen werden gepulvert ein schön weisses Präparat liefern.

Von der Flüssigkeit, welche von dem Krystallmehl ablief, wird der Weingeist im Dunstsammler oder aus der Destillirblase abgezogen, und der wässrige Rückstand auf 1/3 Volumen eingeengt mit kohlensaurem Natron im geringen Ueberschuss versetzt. Dadurch fällt man das Eisen und gewinnt eine geringe Menge milchsaures Natron. Diese letztere Operation ist jedoch wenig lohnend. Ausbeute circa 160 Theile.

Der Vortheil der vorstehenden Bereitungsmethode liegt darin, dass der Arbeiter stets annähernd die Mengen der chemischen Körper, die er vor sich hat, dem Gewichte nach bestimmen und daher mit Sicherheit die Arbeit ausführen kann. Es genügt ferner die Bemerkung, dass das Eisenlactat in 50 Th. kaltem und 10 Th. kochendheissem Wasser löslich ist, dass ferner $BaO, CO^2 =$ 98,5 und $SO^3, HO + 0{,}4$ Aq. (Acid. sulfuric. Angl.) $= 52{,}6$ und $\bar{L}HO$ oder $C^6H^5O^5, HO = 90$ und $FeO, \bar{L} + 3\,HO = 144$ Aequivalente sind.

Andere Methoden der Darstellung bestehen in

3) der Wechselzersetzung von Ammonlactatlösung mit frischbereiteter Eisenchlorürlösung;

4) der Wechselzersetzung von Barytlactat und Eisenoxydulsulfat;

5) der Wechselzersetzung von Kalklactat und Eisenoxydulsulfat.

Diese Salze werden sämmtlich in wässriger Lösung zu gleichen Aequivalenten in Wechselwirkung gesetzt.

Vorgang der Ferrolactatbildung.

Der chemische Vorgang bei Darstellungsweise 1 ist folgender: Die sauren Molken enthalten Milchzucker und etwas Käsestoff. Zucker und zur fauligen Gährung geneigter Käse werden zugesetzt. Bei einer Temperatur von 20—35° C. unterliegen die Molken der Milchsäuregährung, indem der Zucker in Milchsäure übergeht. (Vergleiche über Milchsäuregährung S. 86.) Der Käsestoff dient als Gährungserreger. Die Milchsäure verbindet sich mit dem gegenwärtigen Eisen, welches sich unter Zersetzung von Wasser und Abscheidung von Wasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt. Das Resultat ist milchsaures Eisenoxydul, welches sich als ein schwerlösliches Salz zum grössten Theile absetzt. Weitere Zuckerzusätze werden wieder in Milchsäure umgesetzt, es darf aber auch in der Flüssigkeit nie an Zucker fehlen, weil im anderen Falle die Buttersäuregährung Platz greift und sich selbst auf die bereits an das Eisenoxydul gebundene Milchsäure erstreckt, dieselbe in Buttersäure verwandelnd. Wird nach beendigter Milchsäuregährung die Flüssigkeit aufgekocht, so coagulirt der Käsestoff und bleibt beim Coliren auf dem Colatorium. Der geringe Zuckerzusatz vor dem Kochen hat den Zweck, die freiwillige Oxydation des Eisenoxydulsalzes durch den atmosphärischen Sauerstoff einiger Maassen zu hemmen. Die Chlorwasserstoffsäure, welche nach der Colatur der kochendheissen eingeengten Salzlösung zugesetzt wird, unterstützt die Lösung des immer in Folge der Kochung entstandenen Eisenoxydsalzes und befördert auf diese Weise die Bildung reinerer Krystalle des Oxydulsalzes. Das Auswaschen mit Weingeist bezweckt die Entfernung der dem milchsauren Eisenoxydul anhängenden Mutterlauge, die ausser Eisenoxydulsalz auch milchsaures Eisenoxyd enthält. Letzteres ist in Weingeist leicht löslich.

Je 1 Aequivalent Milchzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$, HO) oder Rohrzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$, + aq.) zerfällt nach der Theorie in 2 Aeq. Milchsäure ($C^6H^5O^5 + HO$), es treten jedoch auch einige andere Gährungsproducte auf. Bei einer niedrigen Gährungswärme bildet sich z. B. auch Weingeist, bei einer Wärme von 35—40° C. da-

gegen mehr oder weniger Buttersäure, wenn nicht viel Zucker vorhanden ist. Ist kein Zucker gegenwärtig und die Gährung wird unterhalten, so geht die gebildete Milchsäure unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasserstoff in Buttersäure über. $2(C^6H^5O^5 + HO)$ geben $C^8H^7O^3 + HO$ (Buttersäure) und $4CO^2$ und 4H. — 180 Th. (1 Aeq.) Milchzucker müssten 288 (2 Aeq.) milchsaures Eisenoxydul liefern, was in der Praxis jedoch nicht geschieht. Bei Verwendung von Milchzucker ist die Ausbeute stets grösser, weil der Rohrzucker während der Gährung zum Theil in Kohlensäure und Weingeist zerfällt.

Eigenschaften des Ferrolactats.

Das officinelle milchsaure Eisenoxydul bildet ein weisses krystallinisches Pulver mit einem geringen Stich ins Grünlich-gelbe oder Grünliche. Es ist geruchlos, von süsslich metallisch-herbem Geschmack, in 50 Th. kaltem, in 10 Th. kochendem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Seine Lösungen reagiren sauer, und färben sich an der Luft, besonders beim Erwärmen braun. Das trockne Pulver ist nicht hygroskopisch. Mit der Luft in Berührung verwandelt sich das trockne Salz schwierig, das feuchte sehr leicht theilweise in basisches Oxydsalz.

Das krystallisirte milchsaure Eisenoxydul oder Ferrolactat hat die Formel $FeO, \bar{L} + 3HO$ oder $FeO, C^6H^5O^5 + 3HO$. Betrachtet man die Milchsäure als zweibasische Säure, so lautet die Formel $2FeO, C^{12}H^{10}O^{10} + 6HO$.

Die rationelle Formel des Ferrolactats nach der modernen Chemie, nach welcher die Milchsäure zweiatomig, jedoch einbasisch ist, lautet:

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4O'')_2 \\ H_2\ Fe''\end{matrix}\right\} O_4 + 3H_2O.$$

Prüfung des Ferrolactats.

Die Pharmakopöe hat die Prüfung des milchsauren Eisenoxyduls auf ein sehr geringes Maass beschränkt. Zunächst soll es mit 48 Th. kaltem Wasser ein grüngelbe Lösung geben und diese Lösung (selbstverständlich die filtrirte) auf Zusatz von Bleiacetatlösung kaum getrübt werden, d. h. höchstens eine Andeutung einer Trübung geben. Eine starke Trübung oder Fällung würden auf Ferroverbindungen der Schwefelsäure oder Weinsäure hindeuten. Die mit Aetzalkali im Ueberschuss versetzte und dann filtrirte Lösung soll erwärmt mit Kupfersulfat versetzt weder gerinnen (Arabisches Gummi), noch (beim Erwärmen) eine rothe Trübung geben (Dextrin, Milchzucker).

Ferrum oxydatum fuscum.

Eisenoxydhydrat. Ferrihydrat. Ferrum oxydātum hydrātum. Ferrum hydrĭcum. Crocus Martis adstringens. Crocus Martis aperitīvus. Ferrum carbonicum. *Sesquioxyde de fer hydraté. Safran de mars apéritif. Carbonate de peroxyde de fer. Hydroxyde de fer. Hydrated peroxide of iron. Carbonate of iron.*

Nimm: Flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd vierzig (40) Theile und destillirtes Wasser hundertsechzig (160) Theile. Nach ihrer Mischung giesse ihnen zweiunddreissig (32) Theile Aetzammon, welche mit vierundsechzig (64) Theilen destillirtem Wasser verdünnt sind, oder soviel von der Ammonflüssigkeit hinzu, dass diese ein Wenig vorwalte. Den daraus entstandenen Niederschlag sammle in einem

Filter, und nachdem er mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann ausgepresst ist, trockne ihn bei gelinder Wärme.

Es soll ein sehr feines, rothbraunes Pulver sein und mit Salzsäure eine klare safrangelbe Flüssigkeit geben, welche mit zwanzig Theilen Wasser verdünnt durch Chlorbaryum nur wenig getrübt werden darf.

Man bewahre es in einem gut verschlossenen Gefäss auf.

Geschichtliches.

Der rothe Eisenrost wird schon von GEBER (im 8. Jahrhundert) erwähnt, dennoch wurde das Eisenoxyd erst vor ungefähr 200 Jahren in den Arzneischatz eingeführt. KUNKEL lehrte in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts den *Crocus Martis adstringens* durch Glühen feiner Eisenfeile im nicht glasirten thönernen Topfe unter Umrühren bereiten. 1698 bereitete STAHL einen *Crocus Martis aperitīvus*, ein Eisenoxydhydrat, aus seiner *Tinctūra Martis alkalīna*. Im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts bereitete man schon ein Eisenoxydhydrat, gemischt mit kohlensaurem Eisenoxydul durch Fällung einer Eisenvitriollösung mittelst Pottaschenlösung, später mittelst Natroncarbonatlösung. (FeO,SO^3 und NaO,CO^2 geben FeO,CO^2 und NaO,SO^3) — Das gefällte kohlensaure Eisenoxydul ist ursprünglich weiss, wird in lufthaltigem Wasser bald blaugrün und nimmt mit Luft in Berührung so begierig Sauerstoff auf, dass es unter Freilassung eines Theiles Kohlensäure in braunrothes Eisenoxydhydrat übergeht, welches noch einen geringen Antheil kohlensauren Eisenoxyduls umhüllt. Die 6. Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe (1846) liess schon das Eisenoxydhydrat aus einer Ferrisulfatlösung durch Aetzammon ausfällen, unsere Pharmakopöe ist dieser Vorschrift gefolgt.

Vorkommen in der Natur.

In der Natur kommt das Eisenoxyd als Eisenglanz und Rotheisenstein vor. Eine krystallinische Varietät des letzteren ist der Blutstein (*Lapis Haematītes*). Als Hydrat findet sich das Eisenoxyd im Brauneisenstein.

Eisenoxydhydrate.

Dass die durch Glühung dargestellten Eisenoxyde in therapeutischer Beziehung fast werthlose Substanzen sind, liess sich schon daraus entnehmen, dass sie sich selbst gegen die Einwirkung starker Säuren ziemlich resistent erwiesen. Die Vorschriften zu ihrer Darstellung verschwanden daher seit den letzten 30 Jahren völlig aus den Pharmakopöen. Die Eisenoxydhydrate fand man wirksamer, das eine jedoch mehr als das andere, ohne über diesen Verhalt Aufklärung gewinnen zu können. Eine lange Reihe von Eisenoxydhydraten, d. h. Verbindungen des Eisenoxyds (Fe^2O^3) mit verschiedenen Mengen Hydratwasser, hatten die Chemiker beobachtet, die Physiologen konnten aber aus dieser Reihe nicht das Eisenoxydhydrat herausfinden, welches am leichtesten und schnellsten von den Säuren des Magensaftes aufgenommen wird und sich dann mit den Albuminsubstanzen verbindet, um in dieser Veränderung resorbirt und zur Blutbereitung verwendet zu werden. (Vergleiche über die Wirkungen des Eisens unter *Ferrum oxydātum saccharātum solubĭle*). Der Umstand, dass das unter Wasser aufbewahrte und als Gegengift des Arseniks gebrauchte Eisenoxydhydrat nach einiger Zeit ohne äusserlich ersichtliche Einflüsse sich veränderte und dabei seine antidotarische Wirkung einbüsste, verleitete mich zu seiner Aufklärung im Jahre 1863 zu einer langen Reihe von Versuchen und Experimenten, über welche sich das Nähere in der pharmaceutischen Centralhalle 1863, S. 977, findet. Das Resultat war die Unterscheidung von 3 verschiedenen, scharf cha-

racterisirten Eisenoxydhydraten, welche in ihrer Bildung in einem gewissen Zusammenhange stehen und in ihrer Mischung eine Unzahl Zwischenstufen darstellen. Diese drei Eisenoxydhydrate oder Ferrihydrate sind folgende:

A. Das braune oder amorphe Eisenoxydhydrat, Eisenoxydterhydrat, $Fe^2O^3 + 3HO$, entsteht bei mittlerer oder niederer Temperatur durch Fällung eines gelösten Eisenoxydsalzes mittelst verdünnter Aetzammonflüssigkeit oder eines anderen Alkalis. Es ist nicht nur in Säuren sehr leicht, auch in Lösungen neutraler Eisenoxydsalze leicht löslich. Feucht bildet es eine braune, opake, schlammige Masse, unter dem Mikroskop amorphe, gallertartige, fahlgelbliche, durchscheinende Massen. Bei einer Temperatur von 20—25° C. über Chlorcalcium getrocknet ist es schwarzbraun, zerrieben dunkelbraun und erscheint dann unter dem Mikroskop in Form amorpher Massen, ähnlich einem röthlichgelben Glaspulver, von Sprüngen und dunkelen Stellen durchsetzt.

B. Das braunrothe oder metamorphe Eisenoxydhydrat, Eisenoxydbishydrat, $Fe^2O^3 + 2HO$, entsteht aus dem vorhergehenden und bildet die freiwillige Uebergangsstufe desselben zu dem folgenden rothen oder krystalloïdischen Oxydhydrat. Es bildet sich aus dem braunen Oxydhydrat in Berührung mit Feuchtigkeit freiwillig, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelinder Wärme, sehr bald in der Kochhitze des Wassers. Es entsteht mehr oder weniger, wenn seine Fällung aus heissen oder warmen Lösungen geschieht oder wenn braunes Hydrat im Wasserbade getrocknet wird. Frisch gefällt und in Wasser zertheilt hat es eine ins Rothe ziehende braune Farbe. Bei gelinder Wärme getrocknet ist es röthlich dunkelbraun, zerrieben braunroth. Unter dem Mikroskop bildet es nach der Fällung, also frisch, amorphe durchscheinende Massen, die ein wenig bräunlich-gelber sind, als die des braunen Hydrats, nach dem Trocknen dagegen mehr durch Sprünge gezeichnete gefärbte glasähnliche Massen. Es löst sich langsam, aber völlig in verdünnter Essigsäure und wird überhaupt schwieriger von neutralen Eisenoxydlösungen gelöst. Aus diesen mit Wasser verdünnten Lösungen scheidet es sich beim Kochen alsbald als rothes Hydrat ab.

C. Das rothe oder krystalloïdische Eisenoxydhydrat, Eisenoxydmonohydrat, $Fe^2O^3 + HO$, entsteht aus dem vorhergehenden bei Gegenwart von Feuchtigkeit bei mittlerer Temperatur und langem Stehen, in der Wärme um so schneller. Es besteht aus mikroskopisch kleinen krystallähnlichen gelben Körnern von unbestimmter Form. Sie scheinen mehr oder weniger abgerundet. Feucht oder trocken ist es opak und von rother Farbe. Es ist nicht löslich in Essigsäure und auch schwierig oder sehr langsam löslich in den stärkeren, selbst den mineralischen Säuren.

Gemische aus diesen drei Eisenoxydhydraten constituiren andere, welche man früher für besondere Hydratzustände des Eisenoxyds gehalten hat, die uns hier aber nicht interessiren.

Beim Glühen verliert das eine und das andere Hydrat sein Wasser und wird zu Eisenoxyd (Fe^2O^3), welches je nach dem Maasse, als darin die amorphe oder krystalloidische Form vorwaltete, verschiedene rothe und rothbraune Farbennuançen zeigt.

Das braune oder amorphe Eisenoxydhydrat ist dasjenige, welches unsere Pharmakopöe dargestellt wissen will, das aber beim Trocknen zum grossen Theile in das braunrothe oder metamorphe Eisenoxydhydrat übergeht. Das Präparat ist daher ein Gemisch von ungefähr $2(Fe^2O^3, 3HO) + Fe^2O^3, 2HO$ oder $Fe^2O^3, 3HO + Fe^2O^3, 2HO$.

Darstellung des officinellen Ferrihydrats.

Die Darstellung des Eisenoxydhydrats der Pharmakopöe besteht in der Fällung des Eisenoxydterhydrats (Ferriterhydrats) aus der kalten verdünnten Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds (Ferrisulfats) mittelst 3,3 proc. Aetzammons und Trocknen des ausgewaschenen und ausgepressten Niederschlages bei gelinder Wärme. Zur Zersetzung eines Aequivalents Ferrisulfats sind 3 Aeq. Ammon erforderlich

Schwefelsaures Eisenoxyd		Aetzammon		Eisenoxydterhydrat		Schwefelsaures Ammon
$Fe^2O^3, 3\,SO^3 + aq$	und	$3\,NH^3 + aq$	geben	$Fe^2O^3, 3\,HO$	und	$3\,(NH^4O, SO^3)$
Ferrisulfat		Ammoniumhydrat.		Ferrihydrat (Ferrihydroxyd)		Ammoniumsulfat.
$\left.\begin{matrix}Fe_2^{VI}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6$	und	$6\left(\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O\right)$	geben	$\left.\begin{matrix}Fe_2^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	und	$3\left(\left.\begin{matrix}(NH_4)_2\\SO_2''\end{matrix}\right\}O_2\right)$

Beide Flüssigkeiten werden mit Wasser verdünnt, theils die Mischung zu erleichtern und exact zu machen, so wie den voluminösen Niederschlag in einer genügenden Menge Flüssigkeit vertheilt zu erhalten, theils um eine Erwärmung, welche aus der Mischung der concentrirten Flüssigkeiten erfolgen würde, zu vermeiden und einer theilweisen Bildung von Eisenbishydrat vorzubeugen..

Die Vorschrift lässt auf 40 Th. der officinellen Ferrisulfatlösung, welche mindestens 38,5 Proc. wasserleeres Ferrisulfat enthält und daher die Aequivalentzahl 701,76 fordert, einen starken Ueberschuss und zwar 32 Th. des 10 proc. Aetzammons (Aequivalentzahl 170) verwenden.

$Fe^2O^3, 3\,SO^3 + 55{,}76\,HO$		$3\,(NH^3 + 17\,HO)$		Ferrisulfatlösung.		Aetzammon
701,76	:	510	=	40	:	x (= 29,97).

Der Ammonüberschuss ist ein absichtlicher, damit die Fällung des Eisenoxyds nicht nur eine vollständige sei, damit auch dem niederfallenden Eisenoxydhydrat etwaige kleine Mengen schwefelsauren Eisenoxyds entrissen und zersetzt werden. Aus demselben Grunde pflegt man die Eisenoxydsalzlösung der Aetzammonflüssigkeit zuzusetzen, damit letztere während der Fällung stets im Ueberschuss gegenwärtig ist und ihre basische Wirkung ausüben kann. Trotz aller dieser Vorsicht ist es dennoch nicht zu verhindern, dass der Niederschlag kleine Mengen oder Spuren Schwefelsäure zurückhält. Wie oben (S. 703) bemerkt ist, bildet das frischgefällte Eisenoxydhydrat gelatinöse Massen, welche Theile des Fällungsmediums einschliessen.

Geschieht, wie es von einigen Seiten empfohlen wurde, die Fällung in warmen oder heissen Flüssigkeiten, so enthält der alsdann weniger voluminöse Niederschlag auch weniger oder mehr braunrothes oder metamorphes Eisenoxydhydrat. Die Bildung dieses letzteren wird besonders unterstützt, wenn man den Niederschlag in mehr als gelinder Wärme z. B. im Wasserbade trocknet. Je geringer die Trockenwärme ist, um so reicher bleibt der Niederschlag an braunem oder amorphem Eisenoxydhydrat.

Die Pharmakopöe hätte diese Trockenwärme wohl normiren können. Eine gelinde Wärme wird nach dem Dafürhalten mancher Pharmaceuten auch durch 40° nicht überschritten, während eine Wärme von höchstens 30° dem Präparat schon mehr als dienlich ist.

Aufmerksamkeit erfordert, wie aus den vorhin gemachten Bemerkungen hervorgeht, das Auswaschen des Niederschlages. Derselbe wird stets auf das vorher besonders an seinen Rändern mit destillirtem Wasser stark angefeuchtete Colatorium gebracht, daselbst einige Zeit ausgewaschen, wieder mit vielem, aber

stets kaltem destillirtem Wasser in einem Topfe angerührt, auf ein frisches angefeuchtetes Colatorium gebracht, und dann so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende durch Barytsalzlösung aufhört, merklich getrübt zu werden. Nun faltet man die Ränder des Colatoriums über den Niederschlag geschickt in einander, drückt sanft mit den Händen, hüllt eine doppelte Lage Fliesspapier herum und bringt nun unter die Presse. Hier ist ein sehr langsames Anziehen der Schrauben die Hauptsache, damit das mechanisch dem Niederschlage anhängende Wasser zum Entweichen Zeit gewinnt. Würde man bald stark pressen, so dringt der schlüpfrige Niederschlag spritzend durch die Poren der Leinwand und die ganze Operation wird zu einer schmutzigen und unangenehmen. Das kunstgemässe Auspressen des Niederschlages dauert über mehrere Stunden. Der endlich nach starkem Auspressen gewonnene Kuchen wird zerbröckelt, vor dem Tageslicht geschützt auf Fliesspapier an einem lauwarmen Orte (20—30°) getrocknet und dann in einem porcellanenen Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben. Die Ausbeute beträgt aus 40 Th. der officinellen Ferrisulfatlösung durchschnittlich 5,8 Th.

Die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht nur lohnend, sie gewährt auch die Sicherheit eines richtigen und guten Präparats.

Eigenschaften des officinellen Ferrihydrats.

Das officinelle Eisenoxydhydrat (Ferrihydrat) bildet ein feines röthlich- oder rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Aufbrausen auflöst. Diese Lösung mit Wasser verdünnt giebt mit Kaliumeisencyanidlösung keine blaue Fällung.

Es besteht in seiner Hauptmenge aus braunem (amorphem) Eisenoxydhydrat, Eisenoxydterhydrat (Fe^2O^3, 3 HO) und enthält je nach der angewendeten Trockenwärme grössere oder geringere Mengen braunrothes (metamorphes) Eisenoxydhydrat, Eisenoxydbishydrat (Fe^2O^3, 2 HO).

Prüfung des officinellen Ferrihydrats.

Die Prüfung erstreckt sich laut Angabe der Pharmakopöe nur auf den Gehalt an Salzen in Folge nicht genügenden Auswaschens.

Eine Probe des Präparats wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Diese Lösung soll klar und safrangelb sein und mit circa dem 20fachen Volum destillirtem Wasser verdünnt durch Chlorbaryumlösung nur wenig getrübt werden. Eine schwache Trübung lässt die Pharmakopöe zu, weil es einerseits schwierig ist, das frisch gefällte Eisenoxydhydrat mit kaltem Wasser vollständig auszuwaschen, andererseits die Eigenthümlichkeit des niederfallenden Eisenoxydhydrats, Spuren gegenwärtiger Salze, hier des schwefelsauren Ammons, beharrlich zurückzuhalten, berücksichtigt werden muss.

Als Supplement der Prüfung diene noch die Bemerkung, dass die Auflösung des Präparats in Salzsäure ohne Aufbrausen stattfinden muss, im anderen Falle liegt ein mit Natroncarbonat oder Ammoncarbonat gefälltes Eisenoxydhydrat aus Ferrisulfat oder Ferrosulfat vor. Einen anderen Theil der Lösung versetzt man mit Aetzammon im Ueberschuss und filtrirt. Das Filtrat soll völlig farblos sein. Ist es bläulich gefärbt, so verräth dies einen Kupfergehalt. Besser ist es, das alkalische wie das angesäuerte Filtrat im Ueberschuss mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen. Bei Gegenwart fremder Metalloxyde entsteht eine Färbung oder Trübung. Giebt das farblose Filtrat mit einigen Tropfen einer Lösung des Ammonoxalats erwärmt eine Trübung, so war das Präparat zuletzt mit kalkhaltigem Brunnenwasser ausgewaschen.

Aufbewahrung.

Die Pharmakopöe fordert eine Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen, sie hätte noch hinzufügen sollen vor Licht geschützt, weil im anderen Falle sich

nicht unmerkliche Spuren Eisenoxydul bilden und die Umsetzung des Eisenoxydterhydrats in Bishydrat gefördert wird. Im Uebrigen nehmen die Eisenoxydhydrate in feuchter Luft saure und ammoniakalische Dämpfe auf.

Anwendung des Ferrihydrats. Das Eisenoxydhydrat ist ein mildes Eisenpräparat, welches sich besonders in Pulver, Pillen, Pastillen und Lecksäften geben lässt und die Zähne nicht angreift wie Eisenlösungen. Man giebt es zu 0,15—0,3—1,0 drei- bis viermal täglich. Aeusserlich gebraucht man es als Einstreupulver in jauchige Wunden, Krebsgeschwüre.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

Eisenzucker. Ferrum oxydātum saccharātum solubĭle.

Nimm: Flüssiges Eisenchlorid und weissen Syrup, von jedem zwanzig (20) Theile. Nachdem sie gemischt sind, setze ihnen unter Umrühren allmälig vierzig (40) Theile Aetznatronlauge hinzu und stelle vierundzwanzig Stunden bei Seite. Alsdann giesse die klare Flüssigkeit in dreihundert (300) Theile kochend-heisses destillirtes Wasser, rühre um und setze zum Absetzen bei Seite. Auf den Niederschlag giesse nach dem Abgiessen der darüberstehenden Flüssigkeit aufs Neue destillirtes Wasser, alsdann sammle ihn in einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser so lange aus, als das Wasser farblos abfliesst und noch eine ziemlich starke alkalische Reaction zeigt. Den durch Abtropfen vom grössten Theile des Wassers befreiten Niederschlag mische in einem porcellanenen Gefäss mit neunzig (90) Theilen bestem gepulvertem Zucker zusammen und bringe ihn im Dampfbade unter Umrühren zur Trockne. Hierauf mische noch soviel besten gepulverten Zucker hinzu, dass hundert (100) Theile ausgefüllt werden; alsdann verwandle das Ganze in ein Pulver und bewahre es in einem wohl verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein braunröthliches, süss und schwach eisenartig schmeckendes Pulver, gänzlich löslich in fünf Theilen Wasser, damit eine braunrothe, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit gebend. In hundert (100) Theilen enthalte es drei (3) Theile metallischen Eisens.

Geschichtliches. Der Chemiker E. FLEISCHER in Dresden (1866) hat das Verdienst, der Erfinder des Eisenoxydsaccharats zu sein, obgleich er das Verfahren der Darstellung als Geheimniss bewahrte. Das von ihm dargestellte Präparat verkaufte die Firma JORDAN & TIMAEUS in *Capsules* aus Zucker gefüllt. HAGER war bemüht, die Bereitungsmethode des Eisensaccharats aufzufinden und beobachtete die Löslichkeit des frisch gefällten Eisenoxyds in kochender Zuckerlösung bei Gegenwart von Aetzammon. Im Jahre 1867 stellte SIEBERT, Apotheker in Göttingen, ein Eisensaccharat von bestimmter Zusammensetzung dar, worüber weiter unten das Nähere angegeben ist. Ein halbes Jahr später machten

KOEHLER und HORNEMANN eine auch von unserer Pharmakopöe aufgenommene Vorschrift zur Darstellung eines Eisenoxydhydrats, welches sich in Zuckersyrup und Glycerin löslich erweist, bekannt und gaben demselben die Formel $Fe^2O^3 + 6HO$. HAGER wies nun nach, dass diese Formel auf einer irrthümlichen Analyse beruhte und das lösliche Eisensaccharat eine Verbindung von Alkali, Zucker und Eisenoxyd sei, dass sich das frisch gefällte Eisenoxyd unter Intervention von freiem Alkali überhaupt in Zuckerlösung löslich machen lasse.

Darstellung des Eisenzuckers.

Die Vorschrift der Pharmakopöe zur Darstellung des Eisenzuckers (Ferrisaccharats) ist, wie schon erwähnt wurde, die HORNEMANN-KOEHLER'sche mit einigen Modificationen, welche die Darstellung nicht erleichtern. Je 20 Th. der officinellen Eisenchloridlösung von circa 1,482 spec. Gew. und Zuckersyrup sollen gemischt und dann allmälig unter Umrühren mit 40 Th. der officinellen Aetznatronlauge von 1,334 spec. Gew. versetzt werden. Man hätte sagen sollen, die Aetznatronlauge in einer solchen Quantität zuzusetzen, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht ist. Dann würde man nicht 40, sondern 27—28 Th. jener concentrirten Aetznatronlauge verbrauchen. Ein Ueberschuss Aetznatron ist nicht ohne Einfluss auf den Zucker und scheint die Bildung von Glucinsäure zu veranlassen, denn das Präparat fällt dann weit dunkler an Farbe aus. Die nun klare Flüssigkeit, welche aus Natronferrisaccharat, Chlornatrium, Rohrzucker, Aetznatron und Wasser besteht, soll nach 24stündigem Stehen in 300 Th. kochendes, destillirtes Wasser eingegossen, agitirt, und zum Absetzen bei Seite gestellt werden. Das entstandene Natronferrisaccharat ist nämlich in kochend heissem Wasser, überhaupt in Wasser bei Gegenwart eines neutralen Alkalisalzes nicht löslich, und scheidet daher als ein zimmtfarbenes Sediment aus. Es ist Bedingung, die Eisenlösung in das wallend aufkochende Wasser einzutragen, und zu empfehlen, dann noch einige Minuten zu kochen, wenn sich das Absetzen des Natronferrisaccharats schnell vollziehen soll. Der von der Vorschrift geforderte Aetznatronüberschuss verlangsamt das Absetzen an und für sich, und war das Fällungswasser nicht kochend, so kann man 1—2 Tage warten, ehe sich das Saccharat abgesetzt hat. Lässt man dagegen die Eisenlösung mit dem Wasser noch einige Minuten kochen, so fällt der Niederschlag dichter aus und die Operation des Auswaschens ist eine weit leichtere, denn man kann den Niederschlag alsdann auf einem leinenen Colatorium sammeln und hier auswaschen. Das Absetzen des Niederschlages wird ferner um vieles erleichtert, wenn man statt 300 Th. des kochenden Wassers 500 bis 600 Th. verwendet.

Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, soll nach der Vorschrift die klar darüber stehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag wieder mit destillirtem Wasser übergossen und gemischt werden, um ihn dann in einem Filter zu sammeln. Unter destillirtem Wasser kann nur ein solches von gewöhnlicher Temperatur verstanden werden, welches das Absetzen des Saccharats sehr erschwert. Man hätte hier besser heisses destillirtes Wasser vorschreiben sollen. Der im Filter gesammelte Niederschlag soll nun so lange mit destillirtem Wasser (auch hier ist heisses Wasser geeigneter) ausgewaschen werden, als eine farblose und alkalische Flüssigkeit abtropft. Das Natronferrisaccharat ist wie oben schon erwähnt wurde, in Wasser, welches Neutralsalze, wie z. B. Chlornatrium, Natronsulfat enthält, unlöslich. Mit dem Zeitpunkte, in welchem das gegenwärtige Chlornatrium weggewaschen ist, beginnt auch die geringe Löslichkeit des Natronferrisaccharats in Wasser. Nach dem Abtropfen der anhängenden Feuchtigkeit mischt man den Niederschlag mit 90 Th. Zuckerpulver, dampft im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne ein, vermischt die verblei-

bende Masse mit so viel Zucker, dass sie 100 Th. beträgt, und zerreibt sie zu einem mittelfeinen Pulver.

Eigenschaften des Eisenzuckers.

Der Eisenzucker bildet ein mittelfeines braunröthliches oder braungraurothes Pulver von süssem, schwach zusammenziehendem Geschmack und ohne Geruch, welches mit weniger als 3 Th. (und nicht nur mit 5 Th.) Wasser eine rothbraune, klare, schwach alkalisch reagirende Lösung giebt und in 90proc. Weingeist sehr wenig löslich ist. Der Eisenzucker enthält circa 3 Proc. metallisches Eisen.

Natronferrisaccharat.

Der Eisenzucker besteht aus Natronferrisaccharat oder Natroneisenoxydsaccharat und Zucker. Ersteres ist eine eigenthümliche Verbindung, zu welcher Kaliferrisaccharat und Ammonferrisaccharat parallele Verbindungen sind. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $NaO, 4Fe^2O^3, 2C^{12}H^{11}O^{11}, 10HO$. Es enthält 40—41 Proc. Eisenoxyd und 3,6—4 Proc. Natron.

Verhalten der Alkaliferrisaccharate gegen Reagentien.

Die Alkaliferrisaccharate zeigen ein besonderes und anderes Verhalten gegen Reagentien als die gewöhnlichen Eisenoxydverbindungen, ein Beweis dafür, dass das Eisenoxyd mit Zucker zu einem die Stellung einer Säure einnehmenden Körper verbunden ist, wie wir eine Parallele im Ferridcyankalium antreffen. Seine Lösung in Zuckerwasser giebt mit Ferrocyankalium keinen blauen Niederschlag, mit Rhodankalium keine bluthrothe, mit Gallusgerbsäure wohl eine Trübung, aber keine violette oder blauschwarze Färbung. Auch die Mineralsäuren bewirken eine geringe Trübung. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien sind ohne Wirkung und fällen kein Eisenoxyd (Schwefelammonium fällt Schwefeleisen). Durch Säuren wird die Lösung nicht getrübt, durch Alkaliarseniit nicht verändert, dagegen durch Arsensäure gefällt. Es ist in vielem kochend heissem Wasser nicht löslich. Neutrale Salzverbindungen wirken zersetzend.

Ammonferrisaccharat.

Das Ammonferrisaccharat wird nach SIEBERT in folgender Weise gewonnen:

Man löst einerseits 12 Theile gepulverten weissen Zucker (Raffinade) in 9 bis 12 Theilen 20procentigem Aetzammon.

Andererseits bereitet man aus 2 Theilen reinem Eisendraht und der nöthigen Menge, etwa 25 Theilen, Salpetersäure von 1,185 spec. Gewicht eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd, welche filtrirt und bei gelinder Wärme auf ungefähr 15 Theile eingedampft wird. Nach völligem Erkalten setzt man derselben 12 Theile gepulverten Zucker zu und nach erfolgter Lösung desselben soviel von dem mit Zucker versetzten Aetzammon, dass dieser entschieden vorwaltet.

Erforderlich ist es, dass die Eisenlösung vor dem Zusatz des Zuckers völlig erkaltet war, da sonst leicht eine heftige Einwirkung der Salpetersäure auf letzteren eintreten könnte, weshalb man auch die Vermischung mit dem Aetzammon möglichst bald vornimmt.

Das Gemisch ist dunkelbraun, anfangs gallertartig, wird aber nach einigem Schütteln und Stehen immer dünnflüssiger und klarer; man lässt wenigstens 24 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Man hat nun eine ganz klare Flüssigkeit, welche neben salpetersaurem Ammon und überschüssigem Zucker die Verbindung des Eisenoxyds mit Zucker in Lösung enthält; man versetzt dieselbe mit dem 4- bis 5fachen Volum Weingeist, welcher die letztere Verbindung fällt, während die beiden ersteren in Lösung bleiben; den gelbbraunen, flockigen,

nicht sehr voluminösen Niederschlag sammelt man auf dem Filter, wäscht denselben mit Weingeist einigemal aus, presst zwischen Fliesspapier unter der Presse vorsichtig, aber möglichst stark aus, verreibt die noch feuchte Masse mit dem gleichen Gewicht gepulvertem Zucker aufs Innigste und lässt in gelinder Wärme trocknen, wobei sich ein starker Ammongeruch bemerkbar macht, wahrscheinlich herrührend von einer geringen Menge einer Verbindung von Ammon mit Zucker, welche mit dem Eisenniederschlag gefällt, beim Trocknen aber zersetzt wird. Die trockene und geruchlose Masse zerreibt man mit Wasser zu einem Syrup und fällt nochmals mit Weingeist; der Niederschlag wird wie oben behandelt, auf dem Filter mit Weingeist völlig ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Er stellt nach dem Zerreiben ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich ist; diese Lösungen werden durch einen Ueberschuss von Weingeist, die weingeistige Lösung auch durch einen Zusatz von Aether vollständig gefällt. Beim längeren Stehen, durch Kochen sogleich, scheidet die wässerige Lösung alles Eisenoxyd, aber noch in Verbindung mit Zucker, aus; dieser Niederschlag ist nicht wieder löslich. Die weingeistige Lösung hält sich längere Zeit ohne Zersetzung.

Aufbewahrung des Eisenzuckers.

Der Eisenzucker ist nicht unempfindlich gegen die Kohlensäure der Luft, welche er, soweit sein Alkaligehalt reicht, bindet. Mit der Bildung von Alkalicarbonat ist aber auch das Natronferrisaccharat zersetzt und dieses dann nicht mehr in Zuckerlösung löslich. Man bewahre desshalb den Eisenzucker in nicht zu grossen, dicht verstopften Flaschen, am besten über Aetzkalk (S. 400) auf.

Prüfung des Eisenzuckers.

Eine Prüfung des Eisenzuckers hat die Pharmakopöe nicht angegeben, dennoch dürfte sie bei einem eingekauften Präparate oft nöthig werden. Man macht eine Lösung von circa 3 Gm. in 40—50 CC. kaltem destillirtem Wasser. Die Lösung ist röthlich-braun und klar, schmeckt süsslich und wenig merklich adstringirend. Von der Lösung werden Mengen zu 5—10 CC. zu Versuchen verwendet. 1. Ferrocyankalium erzeugt keine Veränderung. 2. Galläpfeltinctur keine schwarzviolette Färbung, sondern nur eine bräunliche Trübung. 3. Circa 6 CC. der Eisenzuckerlösung mit circa 3 CC. Aetzkalilauge versetzt, dann ein Zinkstab hineingestellt, bis zum Aufkochen erhitzt und eine Stunde bei Seite gestellt, ergeben eine farblose klare Flüssigkeit mit einem aus Eisenoxydhydrat bestehenden lockeren Sediment. 4. Circa 6 CC. der Eisenzuckerlösung mit circa 3 CC. Salzsäure versetzt, bis zum Aufkochen erwärmt und dann eine Stunde bei Seite gesetzt, ergeben eine klare, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche die gewöhnlichen Eisenreactionen giebt.

Bestimmung des Eisengehalts.

Die Pharmakopöe fordert im Eisenzucker einen Gehalt von 3 Proc. Eisen. Wegen des Umstandes, dass die officinelle Eisenchloridlösung in ihrem Gehalt nicht eng begrenzt ist und während der Darstellung des Eisenzuckers kleinere oder grössere Verluste trotz aller Sorgfalt des Arbeiters vorkommen, kann nur von einem annähernden Procentgehalt die Rede sein. Es ist vielleicht richtiger, einen Spielraum von 0,3 Proc. im Gehalt zu lassen und im vorliegenden Falle den Gehalt zu 2,8—3,1 zu normiren.

Die Bestimmung des Gehalts kann auf verschiedene Weise zur Ausführung kommen. Die gewöhnlichste und umständlichste Bestimmung ist, das Saccharat einzuäschern, die Asche mit Salpetersäure zu benetzen, zu trocknen und zu glühen, dann das Eisenoxyd mit Wasser, welches mit wenig Essigsäure sauer gemacht ist, auszuwaschen und nochmals schwach zu glühen. Bequemer ist folgendes Verfahren. Man löst 10,0 (zehn) Gm. Eisenzucker in 30 CC. Wasser,

versetzt mit 10 CC. verdünnter Schwefelsäure und stellt in das Gemisch eine Zinkstange. Man erwärmt, bis unter lebhafter Gasentwickelung das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung vereinigt im Augenblick der gegenseitigen Berührung keine blaue Farbenreaction giebt. Diese Reaction bleibt aus, wenn die Farbe der Flüssigkeit eine blassgelbliche ist, oder wenn die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Dann nimmt man die Zinkstange heraus, lässt sie abtropfen, setzt nun der Flüssigkeit, nachdem diese völlig erkaltet ist, 2—3 CC. Salzsäure, hierauf 0,24 Gm. feinzerriebenes Kalibichromat hinzu und schüttelt bis zur Lösung dieses Salzes um. Nun bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferridcyankalium auf einer Porcellanfläche zusammen. Es muss hier eine blaue oder doch eine solche Färbung eintreten, in welcher Blau vorwaltet, ein Beweis, dass im Eisenzucker mindestens 2,8 Proc. Eisen vorhanden sind. Dann setzt man der kalten Flüssigkeit nochmals 0,05 Gm. Kalibichromatpulver hinzu und prüft nach geschehener Lösung und nach dem Umschütteln mit Ferridcyankalium. In diesem Falle darf nur eine gelbbraune oder grünbraune Färbung eintreten, als Beweis, dass der Eisenzucker nicht über 3,1 Proc. Eisen enthält.

Wer mit maassanalytischen Vorrichtungen versehen ist, kann diese Prüfung noch bequemer auf maassanalytischem Wege ausführen. Die Methode basirt auf der Formel: $KO, 2CrO^3$ und $6FeO$ geben $3Fe^2O^3$ und Cr^2O^3, oder es entsprechen 147,6 Kalibichromat $6 \times 28 = 168$ Eisen. Zur Verwendung kommen eine $^1/_{10}$- und eine $^1/_{100}$-Normalkalibichromatlösung. Da je 1 CC. der $^1/_{10}$-Lösung 0,0168 Gm. Eisen, je 1 CC. der $^1/_{100}$-Lösung 0,00168 Gm. Eisen entspricht, so würde z. B. der Verbrauch von 18 CC. der Zehntellösung und 1,5 CC. der $^1/_{100}$-Lösung ($18,15 \times 0,0168 =$) 0,305 Gm. Eisen anzeigen.

Anwendung des Eisenzuckers.

Die Einführung des Eisenzuckers in den Arzneischatz ist im Hinblick auf die Wichtigkeit des Eisens und seiner Präparate für die Arzneikunst von ungemein grosser Bedeutung. Der Eisenzucker enthält das Eisen in einer Form, in welcher dieses sofort vom Magensaft aufgenommen und in das Blut übergeführt wird. Ferner ist der Geschmack süss und kaum styptisch, und greift dieses Präparat die Zähne nicht an, veranlasst in nicht übermässiger Dosis keine Verdauungsstörungen und Leibesverstopfung, vielmehr lässt es sich sogar bei Dyspepsie als Arzneimittel anwenden. Die Wirkung ist immer eine milde. Es wird selbst in solchen Fällen ohne Nachtheil vertragen, in welchen Eisen contraindicirt ist, wie z. B. in fieberhaften Zuständen, gastrischen Beschwerden. Der Eisenzucker ist auch desshalb das vorzüglichste Eisenmittel, weil er Kindern jedes Alters gegeben werden kann und von diesen gern genommen wird, weil er sich mit allen den Nahrungsmitteln ohne Geschmacksveränderung mischen lässt, welche alkalisch reagiren, wie z. B: mit Milch. Wegen seiner milden Wirkung ist der Eisenzucker nicht nur Medicament, sondern auch (besser in Syrupform) ein diätetisches Mittel, dessen mässiger Gebrauch lange Zeit ohne Nachtheil durchgeführt werden kann, um so mehr als im Allgemeinen der Körper nicht mehr Eisen aufnimmt, als er gebrauchen kann und den Ueberschuss abscheidet.

Man giebt den Eisenzucker zu 0,2—0,5—1,0 zwei- bis viermal täglich in Pulvern, Pillen und Pastillen. Für Mixturen verwendet man den *Syrupus Ferri oxydati solubilis*, welcher in 100 Th. nur einen Theil Eisen enthält. Aeusserlich ist der Eisenzucker nicht angewendet worden.

Das dem Eisenzucker verwandte dialysirte Eisen wird man unter *Liquor Ferri sesquichlorati* beschrieben finden.

Ferrum phosphoricum.

Phosphorsaures Eisenoxydul. Ferrophosphat. Ferrum phosphoricum oxydulatum *Protophosphate de fer. Protophosphate of iron.*

Nimm: Reines schwefelsaures Eisenoxydul drei (3) Theile. Nach der Lösung in achtzehn (18) Theilen destillirtem Wasser giesse hinzu vier (4) Theile phosphorsaures Natron, in sechzehn (16) Theilen destillirtem Wasser gelöst. Den daraus hervorgegangenen Niederschlag sammle sofort in einem Filter, wasche ihn mit Wasser aus, trockne ihn in einer 25° nicht übersteigenden Wärme und verwandle ihn in ein Pulver.

Es sei ein sehr feines, graublaues, in der Wärme graugrünliches, in Wasser unlösliches Pulver, welches mit verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme eine goldgelbliche Lösung ausgiebt.

Man bewahre es in einem wohl verschlossenen Gefäss auf.

Geschichtliches.

Als FOURCROY und BERZELIUS das Eisenphosphat als einen Bestandtheil des Blutes angaben, wurden die Eisenphosphate beliebte Eisenmittel, heute jedoch sind sie ziemlich in Vergessenheit gerathen. Man hatte zwei Eisenphosphate als Medicament, ein Eisenoxydulphosphat (Eisenoxyduloxydphosphat) und ein Eisenoxydphosphat. Das erstere hat unsere Pharmakopöe aufgenommen und damit auf einige Jahre in Erinnerung gebracht.

Vorkommen in der Natur.

Phosphorsaures Eisenoxydul oder Ferrophosphat kommt als Mineral in durchsichtigen blauen Krystallen unter dem Namen Eisenblau oder Vivianit vor. Auch die Blaueisenerde, welche häufig in Torf- und Thonlagern gefunden wird und frisch gegraben weiss ist, an der Luft aber schnell blau wird, ist Ferrophosphat.

Darstellung des officinellen Ferrophosphats.

Die Darstellung dieses Eisenphosphats ist nicht schwierig, es fällt aber nicht immer schön blau, häufig graublau oder graugrün aus. WITTSTEIN hat die Ursachen dieser Erscheinung studirt. Derselbe stellt zur Erlangung eines schönen lavendelblauen Präparats folgende Bedingungen auf. Das schwefelsaure Eisenoxydul muss möglichst oxydfrei sein und darf nicht im Ueberschuss angewendet werden. Ein richtiges Verhältniss sind 13 Th. des officinellen phosphorsauren Natrons zu 10 Th. krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul. Dieses Gewichtsverhältniss hat auch unsere Pharmakopöe acceptirt, denn $13 : 10 = 4 : 3,08$. Der Niederschlag muss ferner schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und nach dem Auswaschen nicht unter Anwendung von Wärme, sondern an der Luft (bei mittlerer Temperatur), am besten in der Sonne getrocknet werden. Die Präcipitation geschieht ohne alle Wärmeanwendung. 100 Eisenvitriol geben circa 50 Eisenphosphat.

Werden 2 Aeq. kryst. Ferrosulfat, $2(FeO, SO^3 + 7HO) = 2 \times 139$, mit 1 Aeq. kryst. neutralem Natronphosphat, $2NaO, HO, PO^5 + 24HO = 358,5$, also in einem Verhältniss, wie die Pharmakopöe angiebt, in wässriger Lösung gemischt, so resultirt ein weisser oder bläulich-weisser Niederschlag, welcher nicht der Formel $2FeO, HO, PO^5$ entspricht, sondern basisches Phosphat ist, von der Formel $3FeO, PO^5 + 8HO$. Daher reagirt die vom Niederschlage abfiltrirte Flüs-

sigkeit auch sauer. Damit nun diese saure Flüssigkeit nicht auf die Constitution des Niederschlages verändernd einwirke, und die Erzeugung eines schmutziggrauen Präparats veranlasse, lässt die Vorschrift den Niederschlag sofort auf ein Filtrum bringen und mit Wasser auswaschen. Beim Trocknen an der Luft oxydirt sich ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd und das Präparat nimmt dabei eine lavendelblaue Farbe an.

Die blaue Farbe des Präparats ist eine alt gewohnte Eleganz, welche mit dem therapeutischen Werthe des Eisenphosphats in gar keiner Beziehung steht, welche zu berücksichtigen für eine Pharmakopöe des Jahres 1872 am allerwenigsten anstand. Nach streng stöchiometrischen Regeln müssten 3 Aeq. (oder 3 Atome) Ferrosulfat mit 1 Aeq. (2 Atomen) Natronphosphat in Wechselwirkung gesetzt werden, wie aus folgenden Schematen folgt.

Kryst. schwefelsaures Eisenoxydul — Neutrales phosphorsaures Natron — Phosphorsaures Eisenoxydul

$$3(FeO,SO^3 + 7aq) \text{ und } 2NaO,HO,PO^5 + 24aq \text{ geben } 3FeO,PO^5 + 8aq$$

Schwefelsaures Natron — Schwefelsäure

$$\text{und } 2(NaO,SO^3) \text{ und } HO,SO^3$$

Kryst. Ferrosulfat — Kryst. saures Natriumphosphat — Ferrophosphat

$$3\left(\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2 + 7\ aq\Big) \text{ und } 2\left(\begin{matrix}PO'''\\HNa_2\end{matrix}\right\}O_3 + 12\ aq\Big) \text{ geben } \begin{matrix}(PO''')_2\\Fe''_3\end{matrix}\Big\}O_6 + 8\ aq$$

Natriumsulfat — Schwefelsäure

$$\text{und } 2\left(\begin{matrix}SO_2''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2\Big) \text{ und } \begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Eigenschaften und Prüfung des officinellen Eisenphosphats. Das officinelle phosphorsaure Eisenoxydul ist eine Verbindung oder Mischung von phosphorsaurem Eisenoxydul (Ferrophosphat) mit phosphorsaurem Eisenoxyd (Ferriphosphat) und Wasser $(4[FeO,PO^5 + 8HO] + [3Fe^2O^3,PO^5] + 16HO)$. Es ist ein lockeres, blaugraues oder lavendelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in der Wärme grünlichgrau, bei stärkerer Hitze graubraun wird, und in Säuren leichtlöslich, in Wasser und Weingeist aber unlöslich ist. Die chlorwasserstoffsaure Lösung, welche von gelber Farbe ist, darf durch Chlorbaryumlösung nur schwach getrübt und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Anwendung. Man giebt das Eisenphosphat zu 0,1 — 0,3 — 0,6 Gm. mehrmals des Tages. In Phosphorsäure gelöst stellt es den *Liquor Schobelti* dar, eine Flüssigkeit, welche mittelst Charpie in schmerzende cariöse Zähne eingeführt wird.

Ferrum pulveratum.

Eisenpulver. Limatūra Martis praeparata. Pulvis Ferri alcoholisatus. *Fer porphyrisé ou pulverisé. Pure iron filings. Powdered iron.*

Ein sehr feines, aschgraues, schweres, schwach metallisch glänzendes Pulver; übergossen mit Salzsäure sollen sich daraus nur Spuren Schwefelwasserstoffgas entwickeln, welches Gas durch mit Bleiessig getränktes Papier erkannt wird. Diese Auflösung darf sich nach Zusatz von Salpetersäure bis zur vervollständigten Oxydation des Eisens, alsdann nach

dem Zugiessen von überschüssigem Aetzammon und nach geschehener Filtration durch Schwefelammoniumflüssigkeit nicht trüben.

Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Eisenpulver des Handels.

Im Handel kommt ein fein gepulvertes Eisen vor, das in grossen Massen in der EGLOFF'schen Fabrik zu Reute in Tyrol dargestellt wird. Es wird aus einem ziemlich reinen Gusseisen bereitet und enthält daher viel Kohlenstoff, welcher jedoch seine Anwendung als Medicament keineswegs hindert. Man trifft es auch mit einer fetten Materie verunreinigt an, die in einem speciellen Falle nicht verseifbar war und alle Eigenschaften des Paraffins hatte. Gusseisen lässt sich leichter in ein feines Pulver verwandeln als Schmiedeeisen oder weiches Eisen, und die Pulverung geht in stählernen Reib- und Stampfwerken um so schneller vor sich, wenn man das grobe Eisenpulver mit leichteren Paraffinölen anfeuchtet. Die Paraffinöle werden mittelst Benzins aus dem feinen Eisenpulver ausgewaschen und dieses dann in der Wärme trocken gemacht.

Darstellung des officinellen Eisenpulvers.

Dieses Fabrikeisenpulver ist dunkelgrau bis schwarzgrau, die Pharmakopöe fordert aber ein aschgraues Pulver, wie man es aus der Pulverung weichen Eisens gewinnt. Wenn ein solches nicht aus chemischen Fabriken zu erlangen ist, so ist man zur Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium gezwungen. Starker Eisendraht, nachdem er durch Abreiben mit Sand von anhängendem Fette befreit ist, oder Draht, aus welchem die stärkeren Stricknadeln fabricirt werden, oder selbst starke Stricknadeln werden zu daumdicken Bündeln mittelst feineren Drahtes zusammengeschnürt, an einem warmen Tage in einen Schraubstock gespannt und nun mit einer Feile bearbeitet. Ist die Feile nicht zu grob, so erhält man sogleich ein feines Pulver. Nachdem von den Feilspänen das feine Pulver abgebeutelt ist, wird der gröbere Rückstand im eisernen Mörser mit schwerer Keule zerrieben und wiederholt abgebeutelt.

Eigenschaften des Eisenpulvers.

Das reine gepulverte Eisen bildet ein geruch- und geschmackloses, schweres, höchst feines, graues oder schwärzlich-graues Pulver, welches beim Druck mit dem Pistill eine grau metallisch glänzende Fläche bietet, und beim Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases bis auf einen geringen und leichten kohligen Rückstand löslich ist. Beim Glühen an der Luft verglimmt es zu rothem Eisenoxyd.

Prüfung des Eisenpulvers.

Das Eisenpulver besteht nicht aus chemisch reinem Eisen, es enthält grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff (Graphit), Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium, Sand, oft auch Mangan, Kupfer, Blei. Von diesen Verunreinigungen hält unsere Pharmakopöe mehr als Spuren Schwefel für unzulässig, und dann giebt sie noch eine Prüfung an, aus welcher zu entnehmen ist, dass sie eine Verunreinigung mit Zink oder grösseren Mengen Kupfer fürchtet. Verfälschungen sind Graphit, Sand, Hammerschlag.

Zunächst interessirt den Pharmaceuten die Anforderung der Pharmakopöe in Betreff des Schwefeleisengehalts, welcher nur in Spuren zulässig erklärt ist, und das Verfahren zur Erkennung dieser Spuren. Letzteres beruht auf der Bräunung oder Schwärzung des mit Bleiessig getränkten Papiers. Bei Gegenwart von Spuren Schwefeleisen erfolgt diese Bräunung erst nach 5—10 Minuten des Beginns der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Eisenpulver, bei mehr als Spuren dagegen alsbald bei Beginn der Wasserstoffgasentwickelung. Die

Angabe der Erkennung der Gegenwart von Schwefeleisen hätte einen Sinn gehabt, wenn das Zeitmaass der Entstehung der Bräunung von der Pharmakopöe einigermassen normirt worden wäre.

Ohne Werth ist die zweite von der Pharmakopöe angegebene Prüfungsmethode, nämlich die Oxydation des Eisens, das Ausfällen des Eisenoxyds durch Aetzammon und Versetzen des Filtrats mit Schwefelammonium. Dadurch können Kupfer, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink erkannt werden. Spuren Mangan, Nickel, Kobalt sind ohne Bedeutung. Zink wird schwerlich angetroffen werden, sehr kleine Spuren Kupfer wären damit nicht zu erkennen. Abgesehen davon, dass Spuren Kupfer die Auflösung des Eisens im Verdauungssafte ohne nachtheiligen Einfluss auf den Organismus unterstützen, machen mehr als Spuren das Eisenpulver als Medicament verwerflich. Blei ist schon einige Male im Eisenpulver angetroffen, ob absichtlich dazu gemischt oder auf andere Weise hineingekommen, lässt sich nicht entscheiden. Unbedeutende Spuren Blei sind ebenfalls unschädlich und dürften das Eisenpulver nicht verwerflich machen.

Will man eine Prüfung des Eisenpulvers auf mehr als Spuren Schwefeleisen, Kupfer, Blei, Zink und Arsen ausführen, so verfahre man wie folgt: In einem Porcellankasserol übergiesst man 1,0 Gm. des Eisenpulvers mit 5 CC. destillirtem Wasser, 6 CC. der reinen officinellen Salzsäure und 4 CC. der reinen officinellen Salpetersäure, kocht die Flüssigkeit bis auf ein halbes Volum ein, verdünnt dann, vorausgesetzt dass alles Eisen in Eisenoxyd verwandelt ist, mit einem gleichen Volum destillirtem Wasser und nur mit so viel Aetzammon, dass ein sehr geringer Theil des dadurch ausgeschiedenen Eisenoxydhydrats trotz Agitirens sich nicht alsbald wieder löst. Nachdem nun 12 Gm. Natronacetat und 60 CC. destill. Wasser dazu gegeben sind, lässt man das Ganze 10 Minuten aufkochen, filtrirt noch kochend heiss und theilt das farblose Filtrat (A) behufs der Prüfung auf die verschiedenen Verunreinigungen in 3 bis 4 Portionen, auch reservirt man den Rückstand (B) im Filter. 1. Schwefel ist als Schwefelsäure im Filtrat. Dieses mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht und mit Barytnitrat versetzt gebe nicht sofort eine weisse Trübung oder Fällung, sondern erst nach Verlauf von 1—2 Minuten und zwar eine Trübung, welche die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht vollständig stört. 2. Kupfer ergiebt sich, wenn sich ein Theil des Filtrats (A) mit Ferrocyankalium rothbräunlich bis braun färbt oder einen braunen Niederschlag absetzt. 3. Blei ist gegenwärtig, wenn ein Theil des Filtrats (A) mit Kalichromatlösung sogleich, oder, bei unbedeutenden Spuren Blei, nach circa einer Stunde eine gelbe Trübung oder solchen Bodensatz bildet. 4. Zink. Ein anderer Theil des Filtrats mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt ergiebt bei Abwesenheit von Blei und Kupfer durch eine weisse Fällung oder Trübung die Gegenwart von Zink. Von dem Filterrückstande (B) nimmt man eine angemessene Menge, zerschüttelt diese mit etwas Wasser, versetzt mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht einige Male auf und filtrirt. 1. Arsen. Man giebt etwas des alkalischen Filtrats (C), reine Zinkstückchen und einen starken Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure in einen langen Reagircylinder, setzt einen Stopfen mit eingeklemmtem Pergamentpapier, welches mit Silbernitratlösung betupft ist, auf, verfährt also nach der HAGER'schen Methode des Arsennachweises (vergl. S. 79 und 122). 2. Blei. Wäre in dem Filtrat (A) kein Blei gefunden worden, so kann möglicher Weise in dem alkalischen Filtrat (C) der Nachweis gelingen, indem man einen Theil desselben mit Schwefelwasserstoff versetzt. Bei Gegenwart von Spuren Blei würde sich eine geringe Bräunung der Flüssigkeit einstellen.

Eine Verfälschung mit gepulvertem Hammerschlag erkennt man an dem schweren und bedeutenden Rückstande, welcher verbleibt, wenn man 1,0 Gm.

des Pulvers mit 10 CC. Wasser übergiesst, mit 4,7 Gm Jod versetzt, erwärmt und nach einer Viertelstunde filtrirt. Das Eisenoxydul bleibt im Filtrum, wo es mit verdünntem Weingeist abgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden kann. 0,01 Gm. kann auf Kohle angerechnet werden.

Aufbewahrung des Eisenpulvers.

Man bewahrt das reine Eisenpulver in kleinen trocknen ganz gefüllten Fläschchen, welche man mit Korken dicht verschliesst. Es ist eben nöthig, es vor feuchter und ammonhaltiger Luft möglichst zu schützen, denn diese disponirt das Eisenpulver, seine Partikel schnell mit Rost zu überziehen.

Vorkommen des Eisens im Pflanzen- und Thierkörper. Seine physiologische Wirkung.

Das Eisen findet sich in allen drei Naturreichen. Im Mineralreich finden wir es in unermesslichen Mengen in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel, Kohle, Chlor, Phosphorsäure, in vielen Mineralwässern als Carbonat. Es ist ein nie fehlender Bestandtheil der Ackererde und des Bodens, welcher Vegetabilien ernährt. Es existirt wohl keine Pflanze, in deren Asche Eisen nicht vorhanden wäre. Durch die vegetabilischen Nahrungsmittel gelangt es in den thierischen Körper, in welchem es eine sehr wichtige, wenn auch noch nicht aufgeklärte Rolle zu Gunsten des vegetativen Lebens spielt. Eisen in verschiedener, noch nicht genau gekannter Verbindung findet sich in allen Organen und Secreten des thierischen Körpers und ist daher ein nie fehlender Theil der Asche der Milch, des Eies, der Haare, der Vogelfedern, der Galle, der Gallensteine, des Harns (hier nur in Spuren), des Muskelfleisches, der Knorpel, Knochen, Nerven, und vor allen des Blutes. Die Asche des Blutes ist so stark eisenoxydhaltig, dass sie roth gefärbt ist. Es ist erfahrungsgemäss, dass der Organismus krankt, sobald sein Eisengehalt ein geminderter ist. In den meisten Krankheitsfällen aus Eisenmangel genügt das durch die quantitativ weniger verbrauchte Nahrung zugeführte Eisen nicht, den Mangel zu ersetzen, und es muss dem Körper besonders Eisen in leicht assimilirbarer Form als Medicament zugeführt werden. Der Körper nimmt dann ein gewisses Quantum Eisen auf und scheidet im Allgemeinen einen Ueberschuss mit den Faeces ab. Der zunächst stehende wohlthätige Einfluss gipfelt in der Verbesserung der Blutbereitung und indirect durch die Erzeugung eines kräftigen normalen Blutes in der Tonisirung aller Organe, welche vermittelst des Bluteinflusses functioniren. Ueber die Form, in welcher das Eisen resorbirt wird, weiss man nichts und vermuthet, dass die eingeführten Eisensalze oder die im Magensafte aus dem Eisen erzeugten Salze mit dem Albumin Verbindungen eingehen und diese Albuminate zur Resorption gelangen. Lösliche Eisenoxydsalze sollen unlösliche Albuminate, lösliche Eisenoxydulsalze dagegen lösliche Albuminate liefern, jedoch ist erwiesen, dass im Magen die Eisenoxydulalbuminate in Eisenoxydalbuminate übergehen und dann erst zur Resorption gelangen, dass überhaupt das Eisen nur als Eisenoxyd in das Blut übergeführt wird. Das metallische Eisen wird durch die Säuren des Magensaftes zunächst unter Wasserstoffentwickelung in Eisenoxydul verwandelt und gelöst, das Eisenoxydnl muss aber erst durch Sauerstoffaufnahme in Eisenoxyd übergeführt werden, ehe es zur Resorption fähig ist. Von wo der Sauerstoff entnommen wird, wissen wir zwar nicht genau und nehmen an, dass er durch die mit Speisen und Getränke eingeführte atmosphärische Luft dargeboten wird; jedenfalls dürfte dieser Act für die Thätigkeit des Magens nicht wohlthätig sein, dem auch die geringste Menge Sauerstoff ein Bedürfniss ist. Es giebt sogar Personen, welche Eisenoxyd gut vertragen, aber nicht Eisenoxydulsalze, was sich durch Kopfweh, Druck in den Schläfen, Unbehaglichkeit in der Magengegend, Aufstossen anzeigt. Die Beobachtung, dass grössere Gaben Eisenpulver weniger gut vertragen werden, als entsprechend grosse Gaben Eisenoxydterhydrat mag dieselben vorstehend ange-

gebenen Ursachen haben. Es scheinen daher Eisenpulver und alle Eisenoxydulverbindungen weniger geeignete Eisenmedicamente zu sein, als die löslichen, schneller und leichter resorbirt werdenden Eisenoxydverbindungen.

Die adstringirende Wirkung der löslichen Eisenpräparate erstreckt sich auch auf die ersten Verdauungswege und äussert sich durch Verminderung der Secretionen der betreffenden Schleimhäute, so wie des Verdauungssaftes. Diese letztere Wirkung ist um so geringer, je geringer der styptische Geschmack der Eisenverbindung ist. Während die löslichen Eisensalze in mässiger Dosis die Verdauung erschweren und Verstopfung bewirken, sind diese üblen Nebenwirkungen bei den weniger styptischen Eisencitraten wenig merklich, beim nicht styptischen Eisenoxydsaccharat gar nicht vorhanden. Andererseits wirken die stark styptischen Eisenverbindungen wie Ferrosulfat, Ferrochlorid, Ferrisulfat, Ferrichlorid, Ferromalat in starker Dosis corrodirend auf die Schleimhäute der Verdauungswege. Unlösliche Eisenverbindungen, besonders das wasserfreie Eisenoxyd, dann aber auch das Eisenoxydmonohydrat werden von den Säuren des Magens nicht gelöst und liefern für die Resorption nur Spuren Eisen. Das Eisenoxydbishydrat wird von der Spur Salzsäure, welche der Magensaft enthält, in entsprechender Menge gelöst, dagegen wird das Terhydrat von den Säuren des Magens schnell und leicht aufgenommen, so dass schon sehr kleine Gaben desselben denselben Heilerfolg ergeben, als grosse Gaben der vorhin erwähnten Eisenoxyde.

Die aus dem Magen in den Darmkanal übertretenden Eisenverbindungen, mit den alkalischen Bestandtheilen der Galle in Berührung, verwandeln sich theilweise oder ganz in Schwefeleisen und ertheilen daher den Excrementen die eigenthümliche grünschwarze Färbung. Dass die in die Darmwege eingetretenen Eisenverbindungen zum geringen Theile resorbirt und in das Blut übergeführt werden, ist durch Experiment erwiesen, sobald aber die Bildung des Schwefeleisens vollendet ist, hört auch diese Resorption auf.

Sauer reagirende gelöste Eisenverbindungen, in die Mundhöhle eingeführt, wirken corrodirend auf die Zahnsubstanz und gehen unlösliche Verbindungen mit Bestandtheilen des Speichels ein, welche sich in schwärzlicher Substanz auf den Zähnen ablagern. Nicht sauer reagirende Eisenlösungen haben diesen Uebelstand bei normal alkalisch reagirendem Speichel nicht.

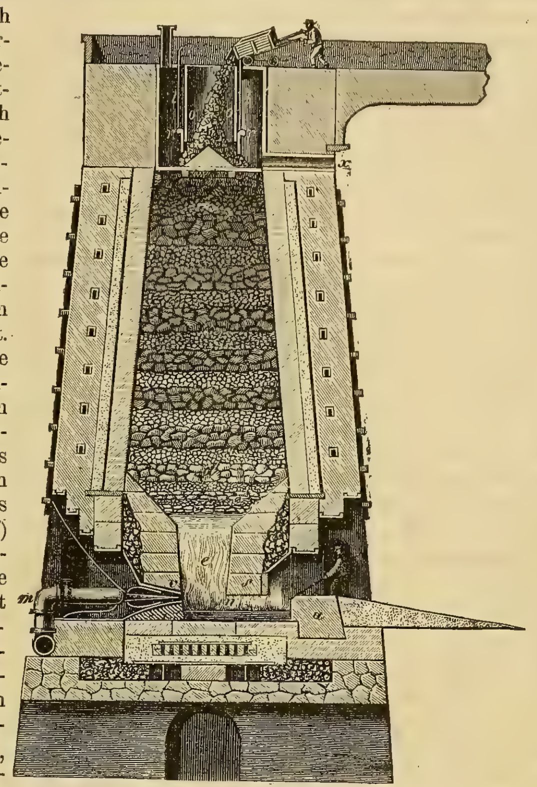
Die Anwendung des Eisens ist in allen den Fällen indicirt, wo der Eisengehalt des Blutes (die rothen Blutkörperchen) gemindert ist. Daher sind die Eisenpräparate vorzügliche Heilmittel bei Bleichsucht, nach Säfte- und Blutverlust, anaemischen Zuständen, Veitstanz, Körperschwäche, Gliederzittern, Migräne, Facialschmerz, Krämpfen, Hysterie, Schleimflüssen jeder Art, übermässigen Schweissen, ferner bei allen Krankheiten, zu deren Heilung eine kräftige Blutbereitung gefordert ist, wie bei Krebs, allen kachectischen Zuständen, Skrofeln, Rachitis etc. Contraindicirt ist der Eisengebrauch bei allgemeiner Plethora (Vollblütigkeit), entzündlichen, fieberhaften und gastrischen Leiden.

Gewinnung und Darstellung des Eisens.

Eisenerze, welche zur Gewinnung des Eisens benutzt werden, sind: Magneteisenstein (FeO, Fe^2O^3), Eisenglanz (Fe^2O^3), Rotheisenstein (Fe^2O^3), Brauneisenstein ($2 Fe^2O^3 + 3 aq$), Spatheisenstein (FeO, CO^2), Thoneisenstein (FeO, CO^2 mit Thon vermengt), Bohnerze (wasserhaltiges kieselsaures Eisenoxydul), Raseneisenstein, Wiesenerz oder Sumpferz (Eisenoxydhydrat mit phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk, Thon, Sand etc.)

Zur Gewinnung des Roheisens werden die Erze zuerst an der Luft geröstet, um Feuchtigkeit, Kohlensäure, Schwefel etc. zu entfernen und sie lockerer zu machen. Hierauf werden sie zerpocht und je nach der chemischen Natur der Gangart (der Stoffe, welche

das Eisen im Erze begleiten) mit Zuschlägen (Flussmitteln) wie Sand, Quarz, Kalk, Thon, Flussspath vermengt. Ist die Gangart des Eisenerzes z. B. Thon, so wird hauptsächlich Kalkerde zugeschlagen, weil diese sich in der Schmelzhitze mit dem Thon verschlackt (sich verglast). Mit einem solchen Erzgemenge wird nun, abwechselnd mit Schichten Kohle, der Hochofen (Schmelzofen) beschickt. Unter Einfluss eines heftigen Gebläses wird die in Gluth gebrachte Beschickung nun eingeschmolzen, während durch die Mündung des Ofens in kurzen Zeiträumen ohne Unterbrechung Beschickung nachgeschüttet wird. Das Eisen wird durch die Kohle aus seinen Oxyden reducirt. Den Zeitraum einer ununterbrochen fortgehenden Schmelzung nennt man Hüttenreise oder Schmelzcampagne. Sie dauert 1 Jahr und darüber. Die Form eines Hochofens giebt beistehende Figur. Ein solcher Ofen wird zu 2 Stock hoch gebaut. Schacht und Rast bilden eine cylindrische Höhlung (*edo*), umgeben von einem aus schlechten Wärmeleitern bestehenden Mauerwerk. Die Oeffnung (*oo*) des Ofens heisst die Gicht, durch welche die Beschickung des Ofens geschieht. Die weiteste Stelle (*d*) des Schachts heisst der Kohlensack, die unten sich verengende (*c*) die Rast. Unter der Rast liegt das Gestelle (*e*), in welchem der eigentliche Schmelzprocess vor sich geht. Zur Erzeugung der nöthigen Hitze münden in das Gestelle 2 gegenüberliegende Oeffnungen, Formen (*mv*), durch welche beständig ein Luftstrom (vermittelst eines durch Dampf getriebenen Gebläses) in den Ofen getrieben wird. Die Steine, in welchen die Formen liegen, heissen die Backensteine (*vs*). Der untere Theil des Gestelles ist der Herd (*n*), in welchem sich das geschmolzene Metall und die Schlacken ansammeln. Zwischen den Backensteinen an der sogenannten Arbeitsseite des Ofens liegt, gehalten durch eine eiserne Stange, der Tümpelstein (*s*) und der Wallstein (*u*). Der ausserhalb des Ofens liegende Raum des Herdes ist der Vorherd. Der Wallstein ist nur an der einen Seite mit den Backen oder Seitenwänden des Herdes dicht verbunden, auf der anderen ist ein kleiner Zwischenraum übrig. Dieser wird mit Gestübbe (einem Gemenge aus Lehm und Kohle) verstopft. Wird nun das Gestübbe, wenn der Herd gefüllt ist, durchstochen, so fliesst durch die Stichöffnung das Roheisen oder Gusseisen, ein sehr kohlenstoffhaltiges und mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Kiesel etc. verunreinigtes Eisen ab. Um dieses schmiedbar zu machen, es in Stabeisen zu verwandeln, wird es gereinigt. Diese Arbeit heisst die Frischarbeit und besteht darin, dass das Roheisen vor dem Gebläse auf Herden oder in Flammenöfen unter Umrühren (Puddlingsarbeit) bei Luftzutritt geschmolzen wird. Dadurch werden die verunreinigenden Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Kiesel, Arsen etc., aber auch etwas



Verticaldurchschnitt eines Hochofens.

Eisen oxydirt. Es scheidet sich die Frischschlacke ab, welche der Hauptmenge nach aus kieselsaurem Eisenoxydul besteht. Das Eisen verliert hierbei allmälig seine Schmelzbarkeit und bildet zuletzt lose zusammenhängende Klumpen, die Luppe, welche zwischen Walzen und unter schweren Hämmern zu Stäben geformt werden. Das Stabeisen enthält noch ungefähr 1/2 Proc. Kohle und Spuren von Kiesel, Mangan etc. Ein Phosphorgehalt macht es kaltbrüchig (in der Kälte leicht zerbrechend), ein Kupfer- oder Schwefelgehalt dagegen rothbrüchig (beim Schmieden in der Rothglühhitze brüchig), ein Kieselsäuregehalt faulbrüchig.

Stahl ist ein kohlenstoffreiches Eisen, jedoch mit weniger Kohlenstoff als im Roheisen. Er wird entweder durch Schmelzung von Roheisen unter Kohlen vor dem Gebläse (Rohstahl) oder durch Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen (Cämentstahl) dargestellt. Wird letzterer unter einer Decke Glas umgeschmolzen, so erhält er den Namen Gussstahl. Er wird zu Stäben ausgestreckt (gegerbt oder raffinirt). Die Darstellung des sogenannten *Bessemer*-Stahls besteht in der Verbrennung eines Theils der Kohle und Oxydation fremder Metalle durch Luft, welche in das geschmolzene Roheisen geleitet wird. *Wolfram*stahl enthält Wolframmetall.

Eigenschaften des Eisens. Im reinen Zustande hat das Eisen eine beinahe silberweisse Farbe, ist äusserst zähe und weicher als das Stabeisen. Im Bruche ist es körnig-muschlig krystallinisch. In der Rothglühhitze bilden seine Theilchen lange kubische oder oktaëdrische Krystalle. Spec. Gew. 7,6 bis 7,8. Vor dem Schmelzen erweicht das Eisen und Stücke desselben lassen sich in diesem Zustande durch Hämmern zusammenkneten, schweissen. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 2000° C. Mit der Grösse des Kohlenstoffgehaltes des Eisens geht der Schmelzpunkt herab. Beim Glühen in freier Luft verbrennt es sehr lebhaft, seine Oberfläche bezieht sich hierbei mit geschmolzenem Oxyduloxyd, welches durch Hammerschläge blättrig abspringt (Hammerschlag). Vom Magnet wird das Eisen bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze angezogen. Feuchte, besonders kohlensäurehaltige Luft, kohlensäurehaltiges Wasser und Salzlösungen veranlassen schnell eine Oxydation, Rosten des Eisens, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. An der Luft gebildeter Eisenrost enthält immer Ammon. In den Auflösungen der Alkalien und alkalischen Erden bleibt das Eisen glänzend. In gewöhnlichem Wasser wird es vor der Zerstörung durch Rost geschützt, wenn es mit Zink im Contact sich befindet. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Oxydulsalz leicht auf. Wird Guss- oder Roheisen in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gelöst, so entwickelt sich ein Wasserstoff, welcher durch ein beigemischtes Oel (einen Kohlenwasserstoff) widrig riecht, und ein kohliger Rückstand, welcher aus Graphit, FeC^3, und einer braunen humusartigen Substanz besteht, verbleibt. Da das Roheisen stets etwas Arsen enthält, so wird beim Auflösen zugleich Arsenwasserstoff entwickelt.

Das Eisen, Fe, verbindet sich mit Sauerstoff in 4 Verhältnissen:

1. Eisensuboxyd, Fe^4O. Es wird gebildet, wenn Eisendraht in der Flamme eines Knallgasgebläses zu einer Kugel geschmolzen wird.

2. Eisenoxydul, FeO. Im reinen Zustande ein schwarzer Körper. Er bildet sich beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung. Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Eisen ohne Gasentwickelung und unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul-Ammon auf. Das sich hierbei abscheidende Stickoxydgas wird von der Eisenlösung absorbirt. Alkalien schlagen das Oxydul aus seinen Lösungen als weisses Oxydulhydrat nieder, welches bei Einwirkung der Luft durch Sauerstoffaufnahme sogleich grau, dann grün, schwarzblau und zuletzt zu gelbbraunem Oxydhydrat wird. Wird das weisse Oxydulhydrat geschützt vor der Luft gekocht, so wird es schwarz. Es ist eine starke Base. Seine Salze im wasserfreien Zustande sind farblos, im wasserhaltigen krystallisirten Zustande bläulich oder grünlich. Sie ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden zu Oxyduloxyd- oder Oxydsalzen.

3. Eisenoxyd, Fe^2O^3. Das Eisenoxyd ist im vollständig reinen Zustande ein rothes Pulver, welches in sehr hoher Temperatur etwas Sauerstoff abgiebt und zu Oxyduloxyd wird. Das geglühte Oxyd löst sich nur langsam in den starken Säuren. Wird es aus seiner Lösung durch ein Alkali oder eine Erde gefällt, so nimmt es etwas Säure mit in

den Niederschlag, wenn die Menge des Fällungsmittels zu gering ist, dagegen nimmt es beim Niederfallen einen Theil des Fällungsmittels auf, wenn dieses im Ueberschuss angewendet wird. Die Eisenoxydniederschläge sind Hydrate des Eisenoxyds. Sie sind rothbraun, sehr voluminös und leicht löslich in den Säuren. Die Lösungen der Eisenoxydsalze reagiren sauer, viele derselben zersetzen sich allmälig unter Abscheidung eines basischen Eisenoxydsalzes. Die meisten Eisenoxydsalze besitzer eine gelbe oder gelb rothe Farbe. Ueber die Eisenoxydhydrate siehe unter *Ferrum oxydatum fuscum* S. 703).

4. Eisensäure, FeO^3. Diese Säure an Kali gebunden wird hergestellt, wenn man ein Gemisch aus Eisenoxyd, salpetersaurem Kali und Aetzkali einer starken Glühhitze (aussetzt. Die gewonnene rothe Salzmasse, welche in Wasser mit tiefweinrother Farbe löslich ist, ist eisensaures Kali. Wird durch Zusatz einer Säure die Eisensäure abgeschieden, so zerfällt diese alsbald in Eisenoxyd und Sauerstoff.

5. Eisenoxydul-Oxyd, FeO,Fe^2O^3.

Mit Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen, wie Eisensulfuret (FeS), Eisensesquisulfuret (Fe^2S^3), Eisenbisulfuret (FeS^2).

Das Eisen ist ein wichtiger Gegenstand der pharmaceutischen Praxis. Das Roh- oder Gusseisen enthält Silicium, Aluminium, Kupfer, Mangan, Arsen, Schwefel, Phosphor, Kohle, bisweilen auch Magnium, Calcium, Chrom, Molybdän, Titan, Vanad, je nach der Beschaffenheit der Erze, aus welchen es dargestellt ist. Es darf nie zur Darstellung pharmaceutischer Präparate benutzt werden. Ebenso auch der Hammerschlag (siehe S. 718) und die Eisenfeilspäne der Metallarbeiter. Diese enthalten gemeiniglich Kupferfeilspäne und Messingstaub. Mittelst eines Magnets lassen sich zwar die Eisenspäne absondern, jedoch kann nicht verhindert werden, dass Messing- oder Kupferstaub mit den Eisenspänchen fortgerissen wird. Das beste reinste Eisen ist der von anhängendem Fette durch Abreiben gereinigte schwarze Draht, besonders der dünne, etwas weniger rein sind die Nägel. Die Feilspäne der Drahtarbeiter sind mitunter sehr rein. Das Eisen ist rein genug, wenn es in verdünnter Schwefelsäure sich völlig löst und die Lösung beim Uebersättigen mit Aetzammonflüssigkeit nach dem Absetzen keine blaue Flüssigkeit bildet. Ist man im Besitz sehr reiner Eisenfeilspäne, so muss man sie in gut verstopften Glasflaschen gegen das Rosten geschützt aufbewahren.

Die in den Maschinenfabriken abfallenden Eisendrehspäne sind reiner und zu Lösungen anwendbarer als die Feilspäne der Metallarbeiter.

Buchdruckerei von Gustav Lange (Otto Lange) in Berlin, Friedrichsstrasse 103.

